SOBRE LAS FORMAS CUADRATICAS A VARIABLES ALEATORIAS

POR

C. E. DIEULEFAIT

1. — Si $c_{i,j}$, $i + j$ y $c_{ii} = \sigma_i^2$, indican las covariancias y varianzas, respectivamente, de n variables aleatorias $\{x_i\}$, o sea:

$$c_{i,j} = E\{[x_i - E(x_i)]\,[x_j - E(x_j)]\} = c_{j,i}$$
$$c_{i,i} = E\,[x_i - E(x_i)]^2$$

donde E es el indicador de la esperanza matemática; designando con Δ al determinante $||\,c_{ij}\,||$, con $\Delta_{i,j}$ sus menores adjuntos y haciendo: $\Delta^{i,j} = \Delta_{ij}/\Delta$, en:

$$G(x_1, \ldots, x_n) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n \sqrt{\Delta}}\, e^{-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} \Delta^{ij} x_i x_j}$$

queda determinada la gaussiana n-dimensional correspondiente.

Si en el espacio n-dimensional donde está distribuída la masa de probabilidad con densidad G, se extrae al azar un punto P, sus coordenadas conducirán a un valor actual de la forma cuadrática n-aria:

$$Q_n = \Sigma\, \Delta^{ij} x_i x_j$$

susceptible de tener, en otras pruebas análogas, infinitos valores potenciales variables con P. Q_n es entonces una « estadística » cuya función de distribución se conoce (1) y puede determinarse por varios caminos.

La función generatriz de los momentos correspondientes a Q_n es:

$$\varphi(t) = E\,[e^{tQ_n}] = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n \sqrt{\Delta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\frac{1}{2}(1-2t)Q_n}\, dx_1 . dx_2 \ldots dx_n$$

Con las sustituciones:

$$x_i = (1 - 2t)^{-\frac{1}{2}} y_i ,$$

se tiene:

$$\varphi(t) = (1 - 2t)^{-\frac{n}{2}} = \int_0^\infty p(Q_n)\, e^{tQ_n}\, dQ_n .$$

Por verificar la $\varphi(t)$ la relación:

$$(1 - 2t)\,\varphi'(t) - n\,\varphi(t) = 0 \qquad [1]$$

la determinación de $p(Q_n)$ se podrá hacer recurriendo al repertorio de K. Pearson.

2. — Las funciones del mencionado repertorio, verifican la relación:

$$\frac{p'(x)}{p(x)} = \frac{x - a}{b_0 + b_1 x + b_2 x^2} \qquad [2]$$

Y, al través de la correspondencia:

$$\varphi(t) = \int_\alpha^\beta p(x) e^{tx} dx$$

se llega a la relación:

$$b_2 t\varphi''(t) + [b_1 t + 2b_2 + 1]\,\varphi'(t) + [b_0 t + b_1 - a]\,\varphi(t) = 0 .$$

Se deduce entonces, por la [1], que en nuestro caso debe ser:

$$b_2 = b_0 = 0 \ , \ b_1 = -2 \ , \ a = n - 2$$

con lo cual la [2] conduce a:

$$p(Q_n) = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\,\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\, e^{-\frac{1}{2}Q_n}\, Q_n^{\frac{n-2}{2}} .$$

3. — Análoga distribución se tendrá si todas las covariancias son nulas, en cuyo caso G se descompone en el producto de n gaussianas independientes. La estadística Q_n es entonces:

$$Q_n = \left(\frac{x_1}{\sigma_1}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{x_n}{\sigma_n}\right)^2 .$$

y el resultado se seguirá manteniendo, si:

$$\sigma_i = \sigma \quad (i = 1,n)$$

siendo entonces:

$$Q_n = \frac{x_1^2 + \ldots + x_n^2}{\sigma^2}$$

o sea la fundamental estadística χ^2 con n grados de libertad.

4. — Se verifica que (2), correspondientemente a G, la $\varphi(t_1, t_2, \ldots, t_n) = E[e^{t_1 x_1 + \ldots + t_n x_n}]$ conduce a:

$$\varphi(t_1, \ldots, t_n) = e^{\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} c_{ij} t_i t_j} \qquad [3]$$

No hay dificultad en dar las expresiones de las distribuciones ligadas, entre las cuales $G(x_{i+1}/x_i)$ puede considerarse como expresión de encadenamiento entre una prueba y la precedente cuando se suponen variaciones gaussianas. Este puede ser, en esta última hipótesis, un esquema de cálculo para una serie de n pruebas dependientes. Las distintas hipótesis que se hagan sobre los valores de las covariancias pueden conducir a resultados de interés no sólo como tipos de ejemplos dentro del método de las cadenas de Markoff sino como aplicaciones a problemas concretos. Entre éstos, el estudio de la ecuación personal del observador en el que Egon S. Pearson ha abierto caminos llenos de interés.

Si por ejemplo, se tomara:

$$c_{ij} = \sigma^2 r_i r_{i+1} \ldots r_{j-1}, \; i < j, \; c_{ij} = c_{ji}$$
$$c_{ii} = \sigma^2$$

se tendrá, en particular:

$$p(x_2/x_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}\sqrt{1 - r_1^2}} e^{-\frac{1}{2(1-r_1^2)}\left[\frac{x_2 - r_1 x_1}{\sigma}\right]^2}.$$

$$p(x_{n+1}/x_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}\sqrt{1 - r_1^2 r_2^2 \ldots r_n^2}} e^{-\frac{1}{2(1-r_1^2 \ldots r_n^2)}\left[\frac{x_{n+1} - r_1 r_2 \ldots r_n x_1}{\sigma}\right]^2}.$$

Este es el interesante ejemplo introducido por G. Darmois (3). La $\varphi(t)$ correspondiente a

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n} x_i$$

se obtendrá haciendo en [3] $t_i = \frac{t}{n}$, o sea:

$$\varphi_{\bar{x}}(t) = e^{\frac{t^2}{2n^2}\sum_{i,j=1}^{n} c_{ij}}$$

Pero esta expresión es la función generatriz de los momentos correspondiente a una variable (la $\bar{x}$) de tipo gaussiano cuya varianza es:

$$\sigma^2\{\bar{x}\} = \frac{\sum c_{ij}}{n^2}.$$

$$= \frac{\sigma^2}{n^2}[n + 2r_1 + 2r_1 r_2 + \ldots + 2r_1 r_2 \ldots r_{n-1} +$$

$$+ 2r_2 + 2r_2 r_3 + \ldots + 2r_{n-1}]$$

En el caso de pruebas independientes ($c_{ij} = 0$; $i \neq j$) se reencuentra el resultado clásico:

$$\sigma^2(\bar{x}) = \frac{\sigma^2}{n}.$$

Suponiendo todos los eslabones iguales: $r_i = \varrho$ se encuentra el resultado dado por Darmois:

$$\sigma^2(\bar{x}) = \frac{\sigma^2}{n} \cdot \frac{1 + \varrho}{1 - \varrho}.$$

Si $\varrho > 0$ va a ser necesario aumentar el número de pruebas y si $\varrho < 0$ disminuirlo para tener la misma precisión que en el caso de pruebas independientes. Así por ejemplo si ϱ es $\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$ el correspondiente aumento o disminución es de tres veces.

5. — Sea la forma:

$$Q_n = \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij} x_i x_j \qquad a_{ij} = a_{ji}$$

cuyos $\frac{n(n+1)}{2}$ coeficientes se suponen dados y cuyas variables son aleatorias formando parte de una muestra al azar de un universo gaussiano de media cero y variancia igual a la unidad. La

función generatriz de los momentos correspondiente a Q_n, será:

$$\varphi(t) = E[e^{tQ_n}] = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\frac{1}{2}\sum_1^n x_i^2} e^{tQ_n}\, dx_1 \ldots dx_n .$$

Si la sustitución:

$$y_s = \sum_{j=1}^{n} g_{sj}\, x_j \qquad (s = \overline{1, n})$$

es ortogonal y suponemos que el rango de Q_n es v $(\leq n)$, se tendrá:

$$\varphi(t) = \prod_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} y_i^2} e^{t\varrho_i y_i^2}\, dy_i =$$

$$= \prod_{i=1}^{v} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} y_i^2 [1 - 2t\varrho_i]}\, dy_i = \prod_{i=1}^{v} (1 - 2t\varrho_i)^{-\frac{1}{2}} .$$

siendo ϱ_1, $\varrho_2, \ldots, \varrho_v$ las raíces, no nulas, de la ecuación secular correspondiente a Q_n.

En particular, para $\varrho_i = 1$ se tiene $Q_n = \sum_{i=1}^{v} y_i^2$ o sea un χ^2 con v grados de libertad pues la transformación ortogonal utilizada hace que la distribución de cada y_i sea gaussiana de media cero y variancia igual a la unidad.

6. — Siendo:

$$\frac{\varphi'(t)}{\varphi(t)} = \sum_{i=1}^{v} \frac{\varrho_i}{1 - 2t\varrho_i}$$

suponiendo t suficientemente pequeño para que:

$$|\, 2t\varrho_i \,| < 1$$

se podrá usar la expresión de los semi-invariantes o cumulantes de Thiele (4):

$$\varphi(t) = e^{k_1 t + k_2 \frac{t^2}{2!} + k_3 \frac{t^3}{3!} + \ldots}$$

con

$$k_n = (n - 1)!\, 2^{n-1}\, s_n \,; \qquad s_n = \sum_{i=1}^{v} \varrho_i{}^n .$$

Usando entonces las conocidas relaciones entre cumulantes y momentos, se tiene:

$$m_1 = s_1 \,, \qquad \mu_2 = \sigma^2 = 2\, s_2 \,, \qquad \mu_3 = 8\, s_3 \,, \qquad \mu_4 = 12\,(4\, s_4 + s_2{}^2) \,,$$

fórmulas que, en particular, para $\varrho_i = 1$, siendo entonces $s_n = v$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ reconducen a las expresiones de los momentos de χ^2 para v grados de libertad.

7. — Si Q_{n_1}, Q_{n_2}, $\ldots$, Q_{n_k} y Q_n son formas cuadráticas n-arias de rangos n_1, n_2, $\ldots$, n_k y n, siendo:

$$Q_n = Q_{n_1} + Q_{n_2} + \ldots + Q_{n_k},$$

la condición necesaria y suficiente para que las k formas del segundo miembro sean independientes, es que se verifique la relación:

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k.$$

De ello se deduce que:

$$E\left[e^{tQ_n}\right] = \prod_{i=1}^{n_1} (1 - 2\,t\varrho_i)^{-\frac{1}{2}} \prod_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} (1 - 2\,t\varrho_i)^{-\frac{1}{2}} \ldots$$

$$\ldots \prod_{i=n_1+\ldots+n_{v-1}+1}^{n_1+n_2+\ldots+n_v} (1 - 2\,t\varrho_i)^{-\frac{1}{2}}.$$

Pero si en particular, fuese:

$$Q_n = \sum_1^n x_i^2$$

siendo entonces:

$$\varphi(t) = (1 - 2\,t)^{-\frac{n}{2}}$$

será imprescindible que sea: $\varrho_i = 1$ o sea todos los (independientes) Q_{n_s}, $(s = 1, k)$ serán χ^2 de n_s grados de libertad, lo que constituye una nueva demostración del teorema de Cochran.

BIBLIOGRAFIA

(1) S. S. WILKS. « Mathematical Statistics ». Princeton 1946.

(2) C. E. DIEULEFAIT. « La ley de Gauss multidimensional y su generalización ». Estos *Anales*, 1943.

(3) G. DARMOIS. « Détermination de la moyenne et de la dispersion dans le cas des épreuves dépendantes ». Assoc. Franc. pour l'Avencem. des Scienc. Congrès de Nancy, 1931.

(4) M. G. KENDALL. « The Advanced Theory of Statistics ». Ch. Griffin. Londres, 1945.

(5) E. S. PEARSON. « On the variation of personal équation and correlation of successive jugements ». *Biometrika*, 1922-23.

LA IDENTIFICACION DE PLATA Y PLOMO, PREVIA EXTRACCION DE SUS YODUROS

(ANALISIS GENERAL DEL GRUPO DE LOS YODUROS: Pt, Pd, Te, Ag, Pb, In, Bi, Cu, Cd)

POR

REINALDO VANOSSI

En el presente trabajo se complementa el estudio de un grupo de elementos, cuyos yoduros son extraíbles por el acetato de etilo. En una publicación anterior se propuso el método de separación e identificación de platino, paladio, teluro, cobre, bismuto y cadmio, a los cuales, posteriormente, se agregó el indio ([9], [10]). Actualmente, con la inclusión de los dos elementos del título, se tiene un grupo de nueve, que pueden ser sometidos a una investigación sistemática del tipo semimicro o microquímico. El método analítico originariamente propuesto sólo sufrirá algunas modificaciones de detalle, para permitir la introducción de plata y plomo dentro del grupo y, por otra parte, la posibilidad de incluir a estos últimos deriva del hecho que si bien sus yoduros son de baja solubilidad, es posible extraerlos por el solvente orgánico (probablemente como yoduros complejos y solvatados) con buena eficiencia, siempre que se emplee un exceso adecuado de ion yoduro y de suficiente volumen del solvente de extracción.

Realizada la separación de todos los elementos cuyos yoduros son extraíbles por el acetato de etilo, éste se somete a evaporación y destrucción oxidante-sulfúrica y, luego, al tratamiento con ácido fórmico; este residuo, diluído con agua, dará, por agregado de ácido clorhídrico, el precipitado de cloruro de plata, que así quedará agregado al insoluble original, donde ya existía platino y el sulfato de plomo (y posiblemente otros componentes). En este punto, el agregado de poco ion bario, permitirá, gracias a la formación de su sulfato, coprecipitar a las mínimas cantidades de plata y plomo que, de otra manera, pasarían en solución o suspensión coloidal, al realizar, luego, la centrifugación. Es así, entonces,

posible, proceder a la investigación de platino, plata y plomo en el insoluble; y a la de los otros elementos del grupo, en la solución; pero, para perfeccionar el método, es aconsejable, tal como se indicará más adelante, dividir el precipitado en dos porciones, de las cuales, una se utilizará para el platino, y la otra para plata y plomo.

La separación de plata y plomo, en el precipitado, se efectúa por simple ebullición con ácido sulfúrico y posterior dilución, lo cual da el sulfato de plata soluble, y deja, otra vez, insoluble y coprecipitado al sulfato de plomo.

Para la identificación de plata se aplicará la ditizona (H. Fischer [2]), en medio ácido y en presencia de tetracloruro de carbono; y la confirmación definitiva podrá obtenerse, previa evaporación y destrucción de ese extracto (que contiene los ditizonatos), ya sea por la reacción del yoduro argéntico, en medio amoniacal, o por la aplicación de la ditizona en medio alcalino, lo cual permitirá con alta sensibilidad, reacción específica, por observación de la interfase «solución acuosa/tetracloruro de carbono».

Por su parte, la ebullición del insoluble, con solución de hidróxido sódico hará pasar, en solución, al plomo, en elevada proporción, y en la solución así obtenida se podrá caracterizar a este elemento, por medio de la ditizona en presencia de cianuro y por extracción con tetracloruro de carbono ([1], [2]). El lavado en condiciones adecuadas de ese extracto, permite suficiente especificidad, frente a los otros pocos elementos que, en ínfima cantidad, podrían llegar a acompañar al plomo en esa etapa del análisis (bismuto, talio e indio). La experiencia ha indicado que es más simple aprovechar este medio de confirmación, que tratar de aplicar al extracto, una vez evaporado y destruído, reacciones de otra naturaleza y que no darían tampoco alto coeficiente de seguridad, frente a bismuto y/o talio (p. ej., rodozinato, bencidina, etc.).

El cuadro que se expone, de la separación sistemática de los elementos cuyos yoduros son extraíbles por acetato de etilo, resume los estudios ya publicados, y el actual, para plata y plomo, con algunas modificaciones de detalle para perfeccionar el procedimiento general.

METODO

Los útiles y reactivos ya han sido indicados en las publicaciones anteriores ([9], [10]); algunas otras soluciones se prepararán a partir de otras más concentradas. Respecto de las soluciones de ditizona en tetracloruro de carbono, se pueden obtener más rápidamente por suave calentamiento.

Considerando el procedimiento a partir de la muestra original, se tienen las siguientes etapas:

CUADRO DE LA SEPARACIÓN SISTEMÁTICA DE LOS ELEMENTOS:

Pt, Pd, Ag, Te, Pb, In, Cu, Bi, Cd

Ataque de la sustancia, y volatilización con ácidos, de Os, Ru, Ge, Re, Se, Hg, As, Sb, Sn. Hervir el residuo sulfúrico con agua regia y reevaporar. Tratar el residuo por HCl, 6 M, y bromo. Extraer con éter. Separar:

- *Eter*: (Fe, Mo, Au, Tl, Ga) (ocasionalmente investigar, In Pb y Ag).
- *Solución acuosa*: Concentrar. Rediluir. Agregar Br_2, exceso de I^-, y extraer con acetato de etilo.
  - *Acetato de etilo*: (Pt, Pd, Ag, Te, Pb, In, Cu, Bi, Cd). Evaporar; oxidar con ácidos; reducir con ácido fórmico; diluir; precipitar con HCl y $BaCl_2$. Centrifugar. Separar:
    - (*A*) *Sedimento*: (Ag, Pb, Pt). Dividir en dos porciones: 1) y 2):
      - 1) Hervir con H_2SO_4; diluir; centrifugar; separar:
        - *Solución* ..... **Ag**
        - *Sedimento* Hervir con NaOH. Diluir centrifugar; separar:
          - Sol... **Pb**
          - *Sedim.* ($BaSO_4$)
      - 2) Agregar HCl, 2 M; hervir; centrifugar; Separar.
        - *Sedimento*..... **Pt**
        - *Solución*: Agregar a la solución (B).
    - (*B*) *Solución*: Dividir en dos porciones, 3) y 4):
      - 3) Para la investigación de **Pd, Te, (Pt), Cu, Bi, Cd.**
      - 4) Agregar HBr. Extraer con éter. Separar:
        - *Eter* ..... **In**
        - *Solución acuosa*: Agregar a la porción 3), previa evaporación sulfúrica.
  - *Solución acuosa*: Si contiene un insoluble, someter a un tratamiento para recuperar posibles restos de elementos del actual grupo.

1) Ataque ácido y destilaciones. — Se procede como ya ha sido indicado (9). Si no interesa la investigación de los elementos destilables, éstos pueden eliminarse operando en un tubo de ensayo (con soplado). El residuo debe quedar libre de selenio, mercurio, osmio y rutenio; de los demás elementos destilables puede tolerarse su presencia en pequeñas cantidades. En el caso de altas concentraciones de plata, una parte de su bromuro resiste la acción del ácido sulfúrico hirviente; ello no afecta, ya que, en cualquier caso, una buena proporción del elemento pasará en solución. Al final se obtendrá un residuo ácido del menor volumen posible, sin llegar a sequedad (0,05-0,10 ml).

2) Tratamiento del residuo anterior y extracción etérea. — El residuo sulfúrico se diluye con gotas de agua y se ataca con gotas de ácidos nítrico y clorhídrico; reevaporando hasta aparición de los primeros vapores de ácido sulfúrico. Se repetirá el ataque, si hay un insoluble negro (posible platino).

El nuevo residuo, diluído con 1-1,5 ml de ácido clorhídrico, 6 M, se trata por poco bromo puro (entibiar, si hay un insoluble) y, luego, en frío, se somete a la extracción con unos tres volúmenes de éter etílico. En esta solución se harán los ensayos ya conocidos (9), para establecer si corresponde realizar nuevas extracciones.

Para la investigación de algunos elementos del grupo de los yoduros, el talio deberá ser eliminado lo más completamente posible, aunque puede persistir algo de los otros que son extraíbles por éter (en rigor, el hierro, puede estar en exceso, porque no es apreciablemente extraíble por el yoduro-acetato de etilo). Pero, en el caso de la exclusiva investigación de indio, o plomo, o plata, la previa extracción con éter es innecesaria, y hasta con algo de inconveniente, debido a la coextracción acentuada que, para ínfimas cantidades de plata, puede producir una alta concentración de oro, o análogamente para el indio, en el caso de otros elementos en exceso (10), o para el plomo, si se trata de mucho talio presente en la muestra. El método analítico estudiado, para indio, plata y plomo, permite la presencia de los elementos cuyos cloruros son extraíbles por éter.

Si las extracciones etéreas se deben realizar, será conveniente la investigación de aquellos tres elementos en este extracto, aunque sólo en el supuesto de que se pretenda la máxima sensibilidad, puesto que las mencionadas coextracciones son en alta proporción, sólo

para los casos de pocos μg, y a la vez con exceso de varios mg de los elementos coextractores. El análisis del éter se efectúa, sometiéndolo a evaporación, destrucción sulfúrico-perclórica, reducción con ácido fórmico, dilución del residuo sulfúrico y precipitación, en la solución, con ácido clorhídrico y cloruro bárico. Después de centrifugación, el sedimento se agrega al que, en iguales condiciones a las recién descritas, resulta del tratamiento del extracto de los yoduros con acetato de etilo; la solución, por su parte, se somete a extracción con yoduro-acetato de etilo, si hay hierro en cantidad superior a pocas decenas de μg ([10]); ese acetato, después de evaporación destructiva con ácidos sulfúrico y perclórico (nítrico) y dilución (o la solución acuosa directa), se somete a la extracción con éter, en presencia de concentración apropiada de ácido bromhídrico ([10]); y, finalmente, este extracto etéreo se agrega al obtenido (para el indio) en condiciones semejantes, en la parte correspondiente del análisis del extracto principal acetato de etilo-yoduro.

3) Extracción de los yoduros con acetato de etilo. — Se realizará en la forma ya indicada ([9]). Si no hay gran exceso de algún elemento de este grupo, podrá, ser, en general, suficiente una extracción con un volumen triple o cuádruple de acetato, respecto de la fase acuosa; en caso contrario convendrá una segunda extracción con volumen doble, y hasta una tercera, para asegurar, particularmente, la extracción de las menores cantidades de platino, plata y plomo, en el supuesto de un gran exceso de los demás del grupo.

Si la fase acuosa contiene algo insoluble, se centrifuga, reservando el sedimento.

El acetato de etilo puede evaporarse en vasito de precipitación (con soplado), hasta pequeño volumen, trasvasando, entonces, a un tubo de ensayo (preferiblemente de 15-16 mm de diámetro interno, por unos 90-100 mm de longitud), o, directamente, en el tubo, agregando, si es necesario, el líquido en porciones sucesivas. El residuo, sin llegar a sequedad, se oxida con gotas pausadamente agregadas de ácido nítrico, y se continúa la destrucción con el ácido sulfúrico (además una o dos gotas de ácido perclórico, favorecen la oxidación total). El residuo sulfúrico se somete a la reducción con ácido fórmico ([9]), continuando el calentamiento hasta desprendimiento de vapores sulfúricos y, también, si hay un insoluble, hirviendo durante ca. 1 min (o más, si el insoluble es negro). Si es necesario, se

agregará algo más de ácido para evitar que el residuo se seque, pero, al final, se tendrá el mínimo volumen posible (0,03-0,10 ml).

En el caso de presencia de insoluble negro (platino), convendrá, para la mayor eficencia en la investigación de plata, redisolverlo por calentamiento con gotas de agua regia, y repitiendo, luego, la reducción con ácido fórmico en la forma indicada.

Nota. — El insoluble que hubiese existido en la fase acuosa, después de las extracciones con acetato de etilo, se someterá a la posible recuperación de elementos coprecipitados ([10]): se lo hierve algunos minutos con un poco de solución de hidróxido sódico (5 M) y unos cg de peróxido sódico; si hay insoluble oscuro (o se formó con el hidróxido, lo que podría indicar óxido argéntico), se agregará, después de la descomposición del peróxido, unos cg de cianuro potásico, continuando la ebullición unos instantes (agregar gotas de agua, si tiende a secar). Diluir el residuo con 0,5 ml de agua, acidificar con ácido clorhídrico, agitar y soplar, para eliminar la mayor parte del ácido cianhídrico, y someter a la extracción con yoduro-acetato de etilo. El acetato se agrega al principal.

La recuperación indicada es, en general, satisfactoria. En casos extremos se considerará la conveniencia de la eliminación del ácido silícico ([10]); por otra parte, si por defecto de operación previa, el insoluble contuviese platino (o su bromuro, formado en las destilaciones), habrá retención de plata en proporción apreciable, sólo para el caso de ínfimas cantidades de este elemento. Si fuese necesario, entonces, se tratará de disolver todo insoluble negro, con agua regia o, si resiste, por fusión.

4) Tratamiento del residuo sulfúrico y separación de los elementos en dos subgrupos. — Se agrega al residuo sulfúrico, 0,5 ml de agua y, si hay un insoluble, se calienta algo; si aquel persiste, y la solución no contiene más de 0,03-0,05 ml de ácido sulfúrico, agregar otra gota de este ácido concentrado, continuando con la agitación en caliente 0,5-1 min. En cualquier caso, se termina agregando agua hasta un volumen de 1 ml o algo más, enfriando a temperatura ambiente y dejando decantar el posible insoluble.

La solución preparada contendrá la menor acidez sulfúrica posible, compatible con la menor insolubilización de compuestos que deben permanecer disueltos. Así, el bismuto (y también el hierro, aunque de éste sólo poco puede haber aquí), con muy poco ácido

presente puede persistir en alta proporción insoluble, lo que significaría, después, disminución de sensibildad en la investigación de plata (y tal vez hasta en la del plomo). Por otra parte, cuanto mayor la acidez menos completa será la separación del cloruro argéntico, por el sulfato bárico, en la operación siguiente (mayores opalinidades en los centrifugados).

Se agrega a la solución una gota de solución de ácido clorhídrico (1 M); caso de no aparecer insoluble (o sólo una débil opalescencia), se supende toda ulterior adición; si aparece precipitado se agregarán las gotas en número indispensable para terminar la precipitación del cloruro argéntico.

A continuación se agregará, en frío, una gota de la solución de cloruro bárico (0,1 M), o hasta 0,10 ml si la anterior adición de ácido clorhídrico no produjo, o sólo apenas visible opalescencia; se agita enérgicamente y se centrifugá, trasvasando el líquido (*); en él se investigarán ([10]) los demás elementos de este grupo (**) (previa recuperación de la porción coprecipitada en el insoluble). Por las paredes del tubo, que contiene el precipitado, se deja escurrir, sin que el sedimento se incorpore apreciablemente al líquido agregado, unos 2 ó 3 ml de agua, volcándola luego (así se elimina —caso de gran exceso de los otros elementos del grupo— la mayor parte de éstos, sin aumentar las pérdidas de plata por solubilización); finalmente se agrega uno o dos ml de agua, agitando para incorporar el precipitado al líquido, y luego, sucesivamente, una gota de solución de ácido sulfúrico (M) y una de la solución de cloruro bárico (0,1 M), agitando bien cada vez. Se centrifuga, desechando el líquido.

Se agrega al sedimento pocas gotas de agua y, después de agitar para uniformarlo (***), se extrae la mitad (1) de la suspensión. Ella se empleará para la separación e identificación de plata y plomo;

(*) Tanto esta solución como las siguientes deberán tener como máximo, muy débil opalinidad; de otra manera las pérdidas de plata (principalmente) pueden llegar a ser apreciables. En todo caso es posible recuperar, aplicando una nueva precipitación con una gota de la solución de cloruro bárico, o mejorando la centrifugación misma.

(**) Véase el cuadro de separación sistemática y la mencionada cita ([10]), que incluye el caso del indio.

(***) Como el platino (paladio, oro) tiende a depositarse más rápidamente, y puede estar aglomerado, se triturará con varilla de vidrio y se agitará bien antes de separar las dos fracciones.

la porción restante (2) servirá para platino, previa recuperación de los demás elementos que pueden haber coprecipitado (dada la débil acidez clorhídrica presente en el líquido original), no sólo por el sulfato bárico, sino por el posible cloruro argéntico.

Tratamiento de la porción (2) del insoluble. — Se le agrega 1-2 ml de solución de ácido clorhídrico ca. 2 M y, después de hervir y enfriar —con lo cual puede reprecipitar algo de cloruro argéntico— se centrifuga. La solución, se agrega a la principal, y en ella se investigarán los demás elementos: indio, paladio (platino), teluro, cobre, bismuto y cadmio.

El insoluble queda disponible para investigar platino, previa purificación por ebullición con ácido sulfúrico, si hay exceso de paladio y/o teluro.

Debe anotarse que, aun cuando no corresponda la investigación de platino ([9]) (sobre la base de lo observado en la operación de reducción con ácido fórmico), siempre se deberá separar previamente la porción (1) de insoluble, según se indicó anteriormente, y no sería conveniente purificar todo el precipitado, por ebullición con la solución de ácido clorhídrico, pues después de enfriamiento persistiría (en porción no despreciable), cloruro argéntico en solución. Esto significa que, en el caso actualmente considerado, la porción (2) sólo interesa para recuperar la porción coprecipitada en los demás elementos, con lo cual se mejorarán sus correspondientes límites de perceptibilidad. Pero, y sin que esto tenga mayor importancia, será posible (siempre en el caso de no tener que investigar platino), que el precipitado correspondiente a esta porción (2), después de la purificación con el ácido clorhídrico, se agregue a la porción (1), destinada a plata y plomo. En estas condiciones, para concentraciones límites inferiores de plomo, la perceptibilidad final mejorará, porque su sulfato, coprecipitado con el de bario, es sólo apenas atacado en la ebullición con la solución clorhídrica.

Por otra parte, en el supuesto de que deba realizarse la investigación de platino, puede mejorarse su límite de perceptibilidad, si a la porción (2) que le está reservada, se le agrega el residuo insoluble que queda de la porción (1), después de la solubilización de plata y plomo, lo cual sólo implica que habrá alguna pérdida de platino en el ataque alcalino que sufrirá (1), para solubilizar el plomo (aunque no habrá casi pérdida en el ataque sulfúrico, para disolver plata).

Tratamiento de la porción (1) del insoluble: Investigación sucesiva de plata y plomo. — Se le agregará 0,1 ml de ácido sulfúrico conc., hirviendo (con soplado, para acelarar la evaporación del agua), y continuando, luego, la ebullición del ácido concentrado sin soplado (con reflujo del ácido condensando en las paredes superiores del tubo), durante un minuto, o algo más si hay un inso-

luble (*). Durante este período, se agregará alguna gota más de ácido, si el residuo tiende a secar; pero al final, si es necesario, se soplará para que ese residuo contenga un mínimo de ácido (ca. 0,05 ml).

En tibio, diluir con 1-2 ml de agua (ausencia de cloruro), agitar y centrifugar hasta obtener líquido límpido o apenas opalino, el cual se recibirá en otro tubo. La solución así obtenida se empleará para la investigación de plata; el sedimento para la del plomo.

Investigación de plata. — Agregar a la solución unos mg de sulfito sódico (libre de cloruros); alcalizar por agregado de gotas de la solución de hidróxido sódico (5 M) y, luego, añadir 0,2 ml de solución de cianuro potásico (1 M), (o lo suficiente para redisolver algún precipitado oscuro de óxido argéntico); agitar 0,5-1 min y, en frío, acidificar con ácido sulfúrico, hasta una concentración 1-1,5 molar.

Notas. — En la mencionada alcalización con hidróxido sódico, podrá aparecer a más del óxido argéntico, el hidróxido de paladio o el de bismuto (o algún otro, pero menos probablemente, si se operó, antes, con cuidado). Al acidificar, sólo podrá aparecer como inso-

(*) Por ebullición, el sulfato bárico se disolverá, y el cloruro argéntico se atacará pasando a sulfato soluble; el sulfato de plomo persiste insoluble en buena proporción, así como el platino (oro) y otros posibles componentes (ácidos silícico, túngstico, etc.).

En este tratamiento interesa disolver la mayor parte del cloruro argéntico, lo que se produce rápidamente si hay poco; si existe mucho se requieren varios minutos de ebullición del ácido. De persistir inatacado en alta proporción, puede, luego, afectar en la investigación del plomo, ya que en el correspondiente ataque del insoluble con hidróxido sódico, se formará óxido argéntico, que puede retener plomo; y si se lo disuelve con el cianuro, la experiencia indica que, un exceso del complejo argento-cianuro, disminuye la perceptibilidad, para el caso de pocos µg de plomo. En todo caso, pueden tolerarse algunas centenas de µg de plata.

También debe agregarse que interesa, en el caso de muy poca plata, la eliminación de todo el ácido clorhídrico. En presencia de oro, se requiere igualmente una ebullición de varios minutos, a fin de disolver la plata coprecipitada, y que es retenida persistentemente. Respecto del yodo, debe suponerse que su eliminación se realizó en el anterior ataque del extracto acetato de etilo; en todo caso un resto que hubiese persistido, deberá ser eliminado totalmente aquí.

luble, el cianuro argéntico (*), y la solución será incolora si un orignal color amarillo se debía a paladio (el platino no da complejo cianurado estable en medio ácido), y la cantidad de cianuro ha sido suficiente.

En ausencia de paladio, la cianuración indicada es innecesaria, ya que los demás elementos que actúan con la ditizona en medio ácido no se complejan respecto de la ditizona. En tal caso, no siendo necesario agregar el cianuro, la solución ácida (en la concentración indicada), se trata exclusivamente por el sulfito.

Si, de acuerdo con las apariencias del proceso, se supone la presencia de apreciables concentraciones de plata, convendrá aplicar la reacción del yoduro o la de la ditizona, en una o en pocas gotas de la solución: para ejecutar la primera, se somete a evaporación sulfúrica, procediendo a continuación, tal como se indicará; para la segunda, se diluyen a 1 ml, con agua y a la acidez conveniente, se aplica la ditizona (se puede, en todo caso, agregar, si corresponde, previamente, algo más de cianuro).

Para la reacción de la ditizona, agregar a la solución, 0,5 ml de tetracloruro de carbono y 0,01 ml de la solución de ditizona (0,05 %, en el mismo solvente); agitar bien, 0,5 min y, salvo el caso de que el solvente inferior aparezca verde, continuar con el agregado sucesivo de gotas de reactivo (agitando y observando cada vez), hasta llegar a 0,2-0,3 ml.

Color verde con la primera gota de reactivo indica ausencia de plata dentro del límite de perceptibilidad del procedimiento (y siempre que el volumen y concentración del reactivo sean los indicados). Algún tono amarillento dentro del color verde, puede significar plata, pero difícilmente se obtendría en la reacción de confirmación que se mencionará luego, reacción positiva. Sería necesario para extremar la sensibilidad operar con mayor cantidad de sustancia y cuidar las etapas separativas.

Color amarillo, que intensifica con el mayor agregado de ditizona, hasta color anaranjado, indica muy probablemente plata, siempre que el sulfito agregado haya sido suficiente para relucir todo oxidante (incluso algún rastro de hierro y oro), y que la ditizona sea de suficiente pureza, como lo demostrará un ensayo testigo. Una apreciación aproximada de la concentración de plata puede obte-

(*) El níquel (aquí ausente), también daría precipitado.

nerse por el volumen de reactivo necesario para que aparezca tono verde en el tetracloruro. Este dato queda sujeto a la posterior reacción confirmatoria.

Colores rojizos, con las primeras gotas de reactivo, indican, o cobre o paladio (deficiente cianuración), o aun, oro (falta de sulfito).

La *confirmación de plata* se obtiene, operando con el tetracloruro extraído, libre de toda posible película interfasial (*) y de fase acuosa (**) (lavar la pipeta exteriormente, antes de recibir el solvente en el nuevo tubo). Someterlo a un lavado con 2 ml de solución de ácido sulfúrico ca. molar; luego, evaporarlo y someter el residuo casi seco a destrucción oxidante con 1 gota de ácido sulfúrico y otra de perclórico (calentar primeramente con reflujo hasta residuo incoloro; al final soplar para eliminar casi todo el ácido). El residuo sulfúrico se empleará para aplicar la reacción de la ditizona, medio alcalino, o la del yoduro, según que los datos anteriores indiquen como más probable, la existencia de menores o mayores (respectivamente), cantidades de plata.

Para la reacción del yoduro: Agregar al residuo sulfúrico, 0,10-0,15 ml de agua y gotas de solución de amoníaco (6-7 M), con una gota en exceso después de obtener alcalinidad (papel de tornasol); en frío (volumen 0,3-0,4 ml), añadir una gota de la solución de yoduro potásico (0,2 M): opalescencia blanquecina, enseguida o después de 1-2 min, indica plata, con un límite de perceptibilidad de 2-3 μg en la sustancia analizada (suponiendo que se ha operado con la mitad del insoluble obtenido originalmente en la precipitación con sulfato bárico).

Para la reacción de la ditizona en ambiente alcalino: Diluir el residuo sulfúrico con ca. 1 ml de agua; agregar unos mg de sulfito sódico (***) y, luego, gotas de la solución de hidróxido sódico (5 M), hasta concentración ca. molar, después de obtenida la neutralización del ácido (papel de tornasol); añadir 0,3-0,5 ml de tetracloruro de carbono y, en frío, sólo una gotita (0,01 ml) de solución de diti-

(*) Esa película si es rojiza, será probablemente de complejos de oro o paladio, que coprecipitan algo de plata; no conviene aprovecharla, porque ello significaría llevar a la reacción de confirmación a aquellas impurezas.

(**) Esta fase acuosa se reserva para poder repetir el ensayo sobre una fracción, o sobre toda ella, si al final se obtiene reacción negativa de plata.

(***) La aparición de opalescencia azulada (oro), indicaría una incompleta separación previa de este elemento; y por lo tanto, la coprecipitación de plata.

zona al 0,01 %. Agitar persistentemente 0,5 min, y observar la interfase, después de la decantación del solvente (si es necesario, centrifugar durante unos segundos): película roja, algo oscura (o violácea), confirma la presencia de plata, con un límite de perceptibilidad de 1-2,5 µg (suponiendo que se opera con la mitad del insoluble).

Si la primera gota de la solución de ditizona no da película, se agregará una segunda gota, repitiendo la observación en la forma indicada. Color amarillo o algo naranjado en la fase acuosa, o color rojizo en el solvente inferior, indicarían, en el primer caso exceso de ditizona enol, y en el segundo, alguna impureza.

Si la primera gota de reactivo produjo la interfase característica de plata, se podrá continuar con el agregado de una gota por vez, agitando y repitiendo la observación: mientras haya exceso de plata respecto de la ditizona agregada, la película interfasial aumenta; en cambio, a medida que aumenta el exceso de ditizona, la película disminuye y llega a desaparecer pasando a disolverse en el tetracloruro, el ceto-ditizonato de plata (color amarillo, o con algo de tono naranjado o rojizo, si existe un vestigio de impurezas, o por las que tenga la misma ditizona: convendrá ejecutar el testigo de comparación). Esta disolución indica que es indispensable iniciar la reacción actual con ínfimas concentraciones de ditizona; en tal forma, dentro de la especificidad, se obtendrá la suficiente sensibilidad.

Notas. — Es posible aplicar la reacción del yoduro a continuación de la anterior reacción, después de agregar un exceso de ditizona para solubilizar en el tetracloruro, al complejo argéntico: es suficiente con extraer el solvente, someterlo a destrucción sulfúrica-perclórica, y continuar como ha sido descrito. Naturalmente, sólo resultará reacción de yoduro argéntico, si la cantidad de plata obtenida como ditizonato, está dentro del límite de sensibilidad de aquella reacción. Así, en caso de dudas, más bien convendrá, en lugar de la reacción del yoduro, repetir la de la ditizona (medio alcalino).

Por otra parte, no es posible aplicar directamente la reacción de la ditizona (medio alcalino), a continuación de la del yoduro, debido a la acción anuladora de este ion; pero es posible aplicarla después de realizar un ataque sulfúrico y fórmico para eliminar completamente el yodo de yoduro y yodato. La sensibilidad empeora, como consecuencia de pérdidas por adsorción por el vidrio, y por las sales presentes.

A pesar de que las reacciones de la ditizona en medios ácidos y alcalinos son de igual sensibilidad, el límite de perceptibilidad práctico es, en general, algo peor para la segunda debido a las pérdidas en el curso de las operaciones. Por otra parte ella exige condiciones estrictas; pero, a la vez, acusa un grado de especificidad que no es propio de la otra, en medio ácido.

Investigación de plomo. — En presencia de muy altas concentraciones de plata convendrá lavar el residuo de la extracción del sulfato argéntico con unos dos ml de agua, y centrifugar. Antes de esto, la repetición de la ebullición con nuevo ácido sulfúrico concentrado, será innecesaria si el primer tratamiento se realizó correctamente; por lo demás, algo de plata que persista en el residuo no afectará en la identificación del plomo (*).

Se agrega al insoluble, 0,5 ml de agua y 0,2 ml de la solución de hidróxido sódico (5 M); llevando a ebullición suave unos 2-3 min (agregar unas gotas de agua si el residuo tiende a secarse). Si el residuo es oscuro (posible óxido argéntico), agregar 1-2 gotas de la solución de cianuro (1 M), y continuar la ebullición unos segundos (**). Diluir a 1-2 ml con agua y centrifugar para separar, si existe, la mayor parte del bismuto (hidróxido). Reservar el sedimento y, por su parte, agregar a la solución (posiblemente algo opalina), gotas de solución y de ácido tártrico (2 M) hasta acidez, unos mg de sulfito (***) y, después, gotas de la solución de amoníaco (6-7 M) hasta justa alcalinidad (papel de tornasol), y 0,1 a 0,2 ml (para volúmenes de 1,5-3 ml, respectivamente) de la solución de cianuro (1 M). Añadir 0,5-0,7 ml de tetracloruro de carbono y una gota de la solución de ditizona (0,05 %); agitar persistentemente durante 0,5 min: color rojo (claro u oscuro (***)), en el tetracloruro, es primer indicio de plomo. Lo normal es que siempre aparezca este tono, como consecuencia de la presencia de plomo en todos los reactivos empleados en el curso del análisis; en consecuencia, es indispensable conocer los resultados obtenidos con un ensayo testigo, realizado a través de todas las operaciones.

Tono rojo puede ser, también, debido a restos de talio o de indio, que hayan llegado hasta este punto; tono anaranjado será debido probablemente a bismuto. Sin embargo, debido a la pequeña can-

(*) La retención de plomo será más acentuada si existe bismuto (excepto la muy pequeña cantidad que puede resistir al previo ataque sulfúrico).

(**) Si se ha de utilizar, luego, la reacción del cromato, no se agregará aquí el cianuro.

(***) Una opalescencia azulada debida a oro (que se produce menos fácil que en acidez sulfúrica) no traerá inconvenientes respecto del plomo.

(****) Si esa primera gota de reactivo significa ya un exceso de ditizona respecto de una ínfima cantidad de plomo presente, puede aparacer el solvente inferior, incoloro o apenas perceptible oscuro (mezcla de débiles rojo y verde). El tono rojo puro aparecerá después, al lavar con cianuro.

tidad de ditizona agregada hasta ahora, y a la mayor estabilidad del ditizonato de plomo (al pH actuante), respecto de los otros mencionados, normalmente predominará la formación del complejo de plomo; máxime considerando que de los elementos extraños sólo pueden llegar aquí ínfimas cantidades.

Se continúa con el agregado de gotas de la solución de ditizona, agitando y observando cada vez (la aparición de color amarillo o naranjado en la fase acuosa, y color verdoso en el tetracloruro, es indicio de exceso de ditizona). No conviene pasar, en cualquier caso, del agregado de 0,10 ml de reactivo, para no alargar los subsiguientes lavados. Se extrae el solvente inferior y, después de lavarlo con 1-2 ml de agua, se lo somete a una serie de lavados con solución de cianuro 0,1 M (o algo más concentrado, pero no superior a 0,2 M), agitando persistentemente cada vez, antes de extraer el tetracloruro; *obtenida una fase acuosa de lavado incolora o apenas visible de color amarillo*, con color rojo puro en el tetracloruro, indicará presencia de plomo. La comparación con el testigo (*) permitirá formar juicio respecto de la concentración presente.

Los límites de perceptibilidad son, desde algo menos de 1 μg de plomo hasta ca. 2 μg. El límite inferior corresponde, en realidad, a la mínima cantidad de plomo que puede reconocerse como superior a la que acusa el ensayo paralelo testigo, realizado a través de todas las etapas del análisis. Operando con reactivos de alta pureza, pueden percibirse al final, diferencias que corresponden a décimas de μg de plomo; pero en los ensayos con los distintos elementos (en forma de compuestos puros) aparece además la cantidad de plomo que ellos contienen como impureza, lo cual significa menor precisión en las apreciaciones, respecto del plomo agregado intencionalmente.

En el caso del ensayo del bismuto (nitrato), que contenía algunas centésimas de unidad por cien de plomo, se operó con una porción purificada, por medio de la precipitación del sulfato y coprecipitación con sulfato bárico.

Si la reacción es intensa, la apreciación del contenido en plomo de la sustancia se realizará como para el caso de la plata: se extrae una a pocas gotas de la solución acuosa y, después de diluir a

(*) Este testigo se realizará con el mismo volumen de solución de ditizona, debido a la posible presencia de algo de plomo en el cianuro, y a las impurezas del reactivo mismo. La ditizona con productos de su oxidación dará después del lavado, color amarillo en el tetracloruro; esto significará un tono algo naranjado si hay poco plomo.

1-2 ml, se le agrega 0,1 ml de la solución de ácido tártrico (reacción ácida), amoníaco hasta justa alcalinidad, y 0,1 ml de la solución de cianuro; se continúa con el agregado de la ditizona, en presencia de tetracloruro de carbono. Recíprocamente, si la reacción primitiva es débil, se repetirá el tratamiento alcalino del insoluble, y operaciones siguientes.

Para reacción de menor sensibilidad, se aplicará la del cromato, preferiblemente previa extracción del ditizonato (y su purificación como ha sido indicado: eliminación del posible talio); deberá emplearse en aquella, o en las varias extracciones, suficiente exceso de ditizona como para asegurar la obtención de cantidades de plomo superiores al límite de sensibilidad del cromato, en las condiciones actuales de operación (ca. 4 μg). El solvente se somete a destrucción sulfúrico-perclórica, terminando la evaporación hasta residuo casi seco; a éste se le agrega 0,15-0,20 ml de agua (*) y las gotas indispensables de la solución de hidróxido sódico (5 M), para tener reacción alcalina (papel de tornasol); finalmente se acidifica débilmente con las gotas necesarias de solución de ácido acético (2 M) y, en frío, se añade una gota de solución de cromato potásico (1 %): en seguida, o dentro de 2-3 min, aparecerá la opalescencia amarilla del cromato de plomo. Si el líquido antes del agregado del cromato no era límpido, se compararán las apariencias antes y después de aquel agregado, sin perjuicio de que por una centrifugación pueda obtenerse limpidez previa.

El límite de perceptibilidad, referido a la sustancia analizada es de 9-12 μg de plomo, suponiendo que se opera con la mitad del primitivo insoluble.

En vista de la escasa sensibilidad y de la suficiente especificidad que se puede obtener con la reacción de la ditizona, en la forma ya expuesta, y considerando, además, la conveniencia de la obtención del ditizonato purificado para la aplicación específica del cromato, éste no aparece con ventajas de aplicación. Situación semejante se produce si se pretende aplicar en su lugar y con las indicadas condiciones previas, otras reacciones (rodizonato, bencidina (**), etc.), las que si bien acusan, por el método de instilación (o «toques»), mejor sensibilidad, han de disminuir naturalmente la eficiencia de apreciación final, puesto que se deberá operar sólo sobre una porción (gota) del residuo de la destrucción del ditizonato; y si se las aplica en tubo, la sensibilidad empeora.

Nota. — La reacción del cromato podrá aplicarse a continuación del ataque alcalino del residuo de sulfatos (bario-plomo), si la naturaleza de la

(*) La presencia de opalinidad es desde ya un indicio de plomo; aunque puede también atribuirse a alguna impureza (ácido silícico).

(**) Estas reacciones exigen también la ausencia de bismuto y/o talio, elementos que (con el indio, aparte del estañoso, aquí ausente) dan ditizonatos en medio cianurado.

muestra y las operaciones previas, sólo permiten la presencia de pocos μg de talio o plata: La solución alcalina se acidifica con lo indispensable de solución de ácido sulfúrico (2 N), se realcaliza con una gota de solución de hidróxido sódico (5 N), y finalmente se reacidifica débilmente con solución de ácido acético (2 N) (*). La solución tendrá un volumen de 0,5-0,7 ml y será algo opalina debido a la reprecipitación de la pequeña porción de sulfato bárico, solubilizado anteriormente. Se centrifugará, y la solución se concentrará al límite posible para no obtener precipitado de sales al enfriarse; ahí se agregará la gota de solución de cromato.

Después de realizar la reacción del cromato, se puede aplicar la de la ditizona (véase el capítulo de « Consideraciones complementarias »).

CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS

Destilaciones. — No se producen pérdidas apreciables, ni aun en presencia de los elementos destilables. En cuanto a posibles coprecipitaciones de parte de algún insoluble formado en los ataques por ácidos, ya se han dado indicaciones.

Extracciones etéreas. — En ausencia de los elementos extraíbles, la disolución de plata o plomo en el éter es pequeña (pocas unidades o décimas de unidad por ciento); en los casos de altas concentraciones de oro, la coextracción de plata llega a decenas de unidad por ciento; pero con los demás (hierro, molibdeno, galio, talio) no hay coextracción anormal. Aquella coextracción se refiere a los casos de pocos μg de plata presentes; para cantidades mayores la proporción disminuye mucho.

El oro también coextrae algo de plomo, pero no llega a los valores indicados para la plata. El talio coextrae, para mínimas cantidades de plomo, hasta 10-20 %, lo cual puede tolerarse cualitativamente; para mayores cantidades, la coextracción es mucho menor, aun con gran exceso de talio.

Extracción por el acetato de etilo. — Operando con pocos μg de plata o plomo, en ca. 1 ml de solución acuosa conteniendo ácidos sulfúrico y clorhídrico, en concentraciones aproximadamente iguales a las que corresponden a un líquido que proviene de la aplicación sistemática del método expuesto, con agregado de poco bromo y de 0,2 ml de la solución de yoduro (2 M), pasa a un volumen

(*) El objeto de estas operaciones es evitar exceso de ion acetato, que empeora la sensibilidad.

igual de acetato de etilo (se igualan los volúmenes de ambas fases, después de la primera agitación, repitiéndola), aproximadamente, 75-80 % para plata, y 80 %, o poco más, para plomo (determinaciones por volumetría colorimétrica, con el método de la ditizona).

La eficiencia es, en consecuencia, suficiente para que pueda aplicarse la extracción como método separativo cualitativo. En el caso de altas concentraciones de plomo en la muestra (varias mg), existirá, antes del agregado de yoduro, en forma insoluble (sulfato); pero la agitación, en presencia de yoduro, lo pasa a yoduro amarillo, el cual a su vez se va disolviendo en el acetato de etilo; y la disolución será total, si se emplea suficiente exceso de yoduro o un volumen total de solvente (en una o varias extracciones) algo elevado, ya que a pesar del buen coeficiente de extracción, la solubilidad del yoduro complejo de plomo (con su probable estado de solvatación), no es alta, en el acetato de etilo. Antes de la solubilización, el yoduro tiende a acumularse en la interfase.

Respecto de la plata, en altas concentraciones, una parte se encuentra aglomerada en forma de bromuro (y parte como cloruro); y de ella, sólo una fracción pasará al acetato, en forma de yoduro complejo (tal vez solvatado). Según se indicó en el texto, es posible recuperar esa parte, aunque, en realidad, suficiente proporción pasa al acetato de etilo.

Tratamiento del acetato de etilo. — Aparte de las indicaciones ya expuestas, respecto de la acción oxidante, y la final, del ácido fórmico, debe señalarse que para cantidades presentes de plata, del orden de los pocos µg (1-3), junto con exceso de platino, éste, al ser reducido a elemento por el ácido fórmico retiene alta proporción (más de la mitad) de aquella. La redisolución en agua regia y repetición del tratamiento reductor, tal como se indicó en el método, permite una buena recuperación. En cuanto al plomo, la retención operada por el platino, es mucho menos intensa.

Con referencia a esta coprecipitación de plata, que resiste la ebullición del ácido sulfúrico concentrado (aun por varios minutos), se produce en presencia de yoduro, como es el caso del extracto acetato de etilo (*); pero no es de mayor valor en presencia de ion cloro. Esto aconseja el ataque con agua regia y la ulterior reducción, tal como se indicó.

(*) El yoduro de paladio tiene un poder coprecipitante mucho menor, y practicamente despreciable; de modo que si algo de paladio elemental, o de su yoduro, resistiesen al ataque sulfúrico, ello no significará inconveniente mayor

Fundadamente puede pensarse, entonces, que la adsorción de plata se realiza en forma de yoduro, resistente al tratamiento sulfúrico.

A propósito de la eliminación del yodo correspondiente a los yoduros extraídos, se produce desde ya en su mayor parte, en el primer tratamiento oxidante; otra porción, que pasa a yodato, se eliminará por la acción del ácido fórmico; y sólo podrá persitir una ínfima porción (después de ebullición del ácido sulfúrico), en algunos pocos casos (exceso de platino y paladio). Esto sólo puede afectar en el aspecto de la adsorción de plata ya mencionado; pero si la persistencia de yodo fuese mayor (en el insoluble), puede pensarse en la posibilidad de que algo llegue a pasar en la solución sulfúrica final, que se empleará para la investigación de plata por la ditizona. En tal supuesto, esta reacción quedaría afectada.

Coprecipitación con sulfato bárico(*).— *Para el caso del plomo:* Se obtiene fácilmente la coprecipitación casi total, de la porción soluble de sulfato de plomo, debido en parte a la adsorción y, en parte, a la inclusión del ion plomo en el retículo del sulfato bárico (sustituyendo parcialmente al ion bario), o a la formación de cristales mixtos. La fijación del plomo en el precipitado es tan enérgica que la ditizona no llega a producir cantidad apreciable de ditizonato en el tetracloruro de carbono; y, tampoco, la previa ebullición del precipitado con ácido clorhídrico, permite solubilizar una proporción aceptable de este elemento (menos aún con amoníaco o acetato). En cambio, el tratamiento en caliente con solución diluída de cloruro bárico; o con solución concentrada, de hidróxido sódico, permite pasar en solución una alta proporción del plomo insolubilizado.

Esto se explica admitiendo que al precipitar el sulfato bárico, en exceso de ion sulfato, se produce la adsorción del ion sulfato que tendrá como « contraión » al plomo (Regla de Paneth-Fajans). Aparte de esto, existirá el otro proceso reticular. El tratamiento posterior o de « desorpción », significa la sustitución del plomo por bario (o por sodio), sin perjuicio de que la sustitución llegue algo también a la intimidad del retículo cristalino.

Confirmaría esta hipótesis el hecho de que la coprecipitación del plomo, de parte de sulfato bárico producido en exceso de ion ba-

(*) Para discusión y antecedentes del empleo de sulfatos de bario y estroncio, véase Sandell (8).

rio, es prácticamente nula. Como que en este caso el ion bario queda directamente adsorbido, siendo el anión cloro (de la sal de bario), el « contraión ».

La coprecipitación del plomo con el sulfato bárico se realiza igualmente (para pocos μg de plomo, y en pocos segundos), si se agrega el plomo, después de la formación del precipitado; y siempre que exista exceso de ácido sulfúrico. Por su parte, no hay adsorción si en el ambiente existe exceso de ion bario.

En cuanto a datos experimentales pueden darse los siguientes:

1 ml de solución, en acidez sulfúrica 1 a 4 molar, conteniendo 0,2 a 20 μg de plomo, por agregado de 0,03 ml (una gota) de la solución de cloruro bárico (en frío o tibio), agitación y centrifugación, dará en la solución (muy ligeramente opalina), reacción de plomo (ditizona) correspondiente a pocas décimas de μg, para los casos de las mayores concentraciones, y casi imperceptible para los casos de pocos μg presentes inicialmente. Si la precipitación se realiza con doble o triple cantidad de sulfato bárico, la cantidad de plomo de la solución es despreciable en cualquier caso; y a pesar de que la solución, después de la centrifugación, aparezca con débil opalinidad. También se ha comprobado que con poco sulfato bárico y soluciones algo más opalinas (deficiente centrifugación), pasa proporcionalmente muy poco más plomo, hecho este que cualitativamente no tiene importancia.

La disolución del sulfato bárico (con plomo coprecipitado), en ácido sulfúrico a ebullición, y posterior reprecipitación por dilución con agua, no da apreciable cantidad de plomo en la solución (*). Esto permite, en el caso del sistema analítico, separar primeramente el sulfato de plata, sin que se perjudique la investigación del plomo, a continuación.

Respecto de la recuperación del plomo: ella no es total con una sola ebullición de 2-3 min. con hidróxido sódico (1 a 3 M), o cloruro bárico (0,1 M); como que, si el residuo, previa dilución, se centrifuga y el insoluble se somete a nuevo tratamiento, aparecen hasta algunas decenas por cien del plomo originalmente presente. Por tal motivo siempre es aconsejable, para mejorar la eficiencia del método, repetir el mencionado procedimiento, sobre el insoluble. La disgregación térmica con carbonato, resulta innecesaria para análisis cualitativo.

Se ha dado preferencia al hidróxido sódico, porque en general, por centrifugación, se obtienen líquidos más límpidos; algunas impurezas, particularmente la plata y el bismuto se insolubilizan (**); y, además, el

(*) Para la investigación del plomo en la solución centrifugada (ligeramente opalina), se la evaporó, y el residuo se hirvió con la solución de hidróxido; luego se continuó con el método de la ditizona.

(**) El hidróxido de bismuto coprecipita proporción no despreciable de plomo; y el óxido de plata, apenas. En cuanto al talio, que también sufre algo de coprecipitación por el sulfato bárico, pasará soluble con el plomo.

mismo sulfato de plomo también pasa al estado de plumbito, soluble. Por otra parte, muy poco sulfato bárico se disuelve, pero reprecipita al diluir y acidificar con ácido tártrico (o acético), después de la ebullición, con el hidróxido sódico.

Respecto de los límites inferiores de recuperación del plomo por el método adoptado, pueden considerarse como comprendidos entre 0,12-0,20 µg, tal cual resulta de la comparación con un testigo y de la aplicación final de la reacción de la ditizona. Ese límite puede mejorarse si se procura obtener centrifugado de sulfato bárico bien límpido, y se repiten los tratamientos de ese sulfato con hidróxido, para solubilizar todo el plomo; también será más ventajoso cuanto menor la cantidad de plomo de los reactivos, por cuanto se podrá afinar mejor la comparación de colores en la reacción final.

Para el caso de la plata: En la porción de cloruro argéntico en forma insoluble (coloidal), la coprecipitación es por arrastre mecánico, siendo pobre la recuperación en cuanto a la adsorción iónica de la parte soluble. En consecuencia, se deberá cuidar la temperatura y el exceso de ácido clorhídrico, factores que, con su aumento, producen igual efecto en la solubilidad (la acidez sulfúrica influye menos).

La precipitación de sulfato bárico, en presencia de ion plata (ausencia de ion cloro) apenas conduce a alguna coprecipitación; análogamente, si un precipitado de sulfato bárico con cloruro argéntico, se somete a ebullición con ácido sulfúrico concentrado (eliminación del ácido clorhídrico), la ulterior dilución, con reprecipitación del sulfato, deja prácticamente todo el ion plata en la solución.

Experimentalmente se ha encontrado que con 0,3 µg de plata (como nitrato) en 1 ml de solución con acidez sulfúrica 1 a 3 molar, por agregado de una gota de solución de ácido clorhídrico (1 M) y otra de la solución de cloruro bárico (0,1 M), agitación en frío y centrifugación, se puede obtener reacción positiva con la ditizona, después de atacar el precipitado con el ácido sulfúrico.

Si el agregado de ácido clorhídrico y de cloruro bárico se realiza en caliente, la recuperación empeora netamente; lo mismo si se agrega mayor cantidad de ácido clorhídrico en frío. Si la operación se efectúa en caliente y la centrifugación se aplica después de enfriar y agitar persistentemente, el resultado mejora, aunque es algo inferior la recuperación respecto de cuando se opera directamente en frío. El lavado del precipitado con solución de ácido clorhídrico hasta 0,05 molar no afecta mayormente.

El límite de recuperación de plata, de acuerdo con los detalles indicados, es del orden de 0,3 µg. Puede mejorar algo, si se aplica una se-

gunda coprecipitación con sulfato bárico y, particularmente, si se procura obtener líquidos centrifugados con la menor opalinidad. Este último factor tiene mayor importancia para las concentraciones inferiores de plata. Para cantidades mayores la influencia es menor como consecuencia de la mejor coagulación del cloruro argéntico, siendo que la opalinidad persistente se debe, casi toda, al sulfato bárico. Así, por ejemplo, con 20 μg de plata, en 1,5 ml de solución molar de ácido sulfúrico, se precipita por agregado de una gota de solución de ácido clorhídrico molar (neta opalescencia) y otra de solución de cloruro bárico (0,1 M) en frío; después de centrifugar (líquido opalino y sedimento ligeramente oscuro, debido a la parcial reducción del cloruro argéntico), la solución trasvasada se somete a nueva precipitación con otra gota de la solución de cloruro bárico, centrifugación y trasvase de la solución (algo opalina). Los dos precipitados, y la solución, se someten a evaporación y ebullición con gotas de ácido sulfúrico concentrado; los residuos se diluyen y se aplica la ditizona, obteniéndose por medio de una volumetría colorimétrica aproximada, ca. 6 % de la plata original, en el segundo precipitado; ca. 2 % en solución, y el resto, es decir la mayor parte, en el primer precipitado.

REACCIONES DE IDENTIFICACION

Plata. — De entre los reactivos de alta sensibilidad ([1], [6], [7], [8]), la ditizona, estudiada por H. Fischer ([2], [3]) presenta sus ventajas y, por el uso de solventes no miscibles, sirve como reactivo de identificación y de separación. Otra aplicación, que puede prestar su utilidad, consiste en la obtención de reacciones microcristalinas (lo mismo que para el plomo), propuesta por Llacer ([5]).

En medio ácido y por extracción con tetracloruro de carbono, actúan (a más de la plata), mercurio, paladio, cobre y oro (el ion férrico molesta, también, por su acción oxidante). Si antes del agregado de ditizona, se añade cianuro, en medio alcalino, el paladio queda complejado en forma resistente al posterior medio ácido; los otros elementos mencionados, en esas condiciones, siguen actuando con la ditizona. Por tal motivo, se requiere la casi completa eliminación del mercurio en la destilación clorhídrica-bromhídrica; igualmente la del oro, en el tratamiento con ácido fórmico; y la del cobre y hierro, por un conveniente lavado del precipitado de sulfato bárico (operación ésta que sigue al tratamiento con ácido fórmico).

Los siguientes datos completarán la información, respecto de posibles interferencias: Unos 2 mg de paladio (cantidad superior a la que puede persistir después de la ebullición con ácido sulfúrico,

del precipitado con ácido fórmico), quedan inactivados, por el agregado de 0,20 ml de la solución de cianuro (1 M); el complejo formado resiste la ulterior acidez (hasta 2 molar) y también resiste parcialmente alcalinidad molar en hidróxido sódico (*). Respecto del platino, en lo muy poco que puede solubilizarse, no actúa en estado tetravalente, y si fuese divalente, sólo dará algo de película interfasial roja, sin llegar a impedir la formación del ditizonato argéntico.

El oro puede llegar a disolverse, en pocos µg, en la ebullición posterior a la precipitación con ácido fórmico. Deberá cuidarse que no persistan, en las paredes del tubo donde se realiza ese tratamiento, rastros de compuestos oxidantes del yodo, los que al bajar con el reflujo del ácido condensado, pueden disolver mayores cantidades de oro; en todo caso un segundo agregado de fórmico, reprecipitará al oro, aunque deberá seguirse con la ebullición para volver a disolver la mayor parte del paladio. Mientras la cantidad de oro soluble sea tan pequeña que el agregado del sulfito en medio ácido (previo a la acción de la ditizona) no de, o apenas, perceptible, coloración azulada, no habrá inconvenientes; en caso contrario la coprecipitación del ion plata sería efectiva, con la consiguiente pérdida de sensibilidad. Por su parte, la reducción del oro por el ácido fórmico (continuando con la ebulición sulfúrica) no adsorbe cantidades significativas de plata.

El mercurio (hasta unos 20 µg) dará con la ditizona color rosáceo al tetracloruro pero si, a la vez, existe 1 µg de plata, llega a notarse, al primer agregado de ditizona, el color amarillo; con exceso de reactivo, van formándose los dos complejos, y la reacción posterior de confirmación permitirá reconocer a la plata. Pero para mayores concentraciones de mercurio, ya se producirán dificultades, porque predominará la producción del ditizonato mercúrico y, luego, para la confirmación con ditizona en medio alcalino, el exceso de mercurio presente no permitirá reacción neta.

Para el caso del cobre, cuyo ditizonato también tiene alta estabilidad, con pocos µg presentes no habrá inconvenientes en percibir

(*) En ausencia de cianuro, pocos µg de paladio ya impiden observar, debido al color rojo, el amarillo que producirá 1 µg de plata con ditizona. El lavado alcalino del tetracloruro con el ditizonante de paladio, conduce a algo de color azul en la fase acuosa y un poco de película interfasial, con el solvente inferior amarillento.

el color amarillo que producirá 1 μg de plata; pero para relaciones Cu/Ag, superiores a 10, la situación empeora. Con todo, si se trata de pocas decenas de μg de cobre, y empleando un conveniente exceso de ditizona, se asegura la extracción de suficente plata como para que la reacción de confirmación sea satisfactoria. Esto dice que deberá cuidarse el lavado del primitivo precipitado de sulfato bárico (cloruro argéntico), para evitar exceso de cobre residual.

El hierro (III), que da amarillo al tetracloruro, por oxidación de la ditizona (y aun si se ha formado ferricianuro) deberá ser eliminado por el lavado del precipitado; pero el peligro de su interferencia es remoto ya que algunas decenas de μg no molestarán en la confirmación final, y porque muy poco hierro pasa al extracto de yoduros-acetato de etilo.

Respecto de los oxidantes, que dan amarillo en el tetracloruro, no significan un inconveniente, ya que el sulfito los reduce; pero es importante tener en cuenta que si, por alguna deficiencia en las operaciones, hubiese yodato (debido a la oxidación de algún resto de yodo persistente en el precipitado de sulfato bárico), el sulfito conduciría a la formación de yoduro, el cual, así como cloruro y bromuro, afectan netamente la formación del ditizonato argéntico. El cianuro tiene menor efecto, si la acidez es suficientemente elevada; en cambio, en medio alcalino, compleja al ion plata, y tanto que, lavando un extracto que contenga el ditizonato, con solución muy diluída de cianuro, aquel se disocia fácilmente, pasando plata a la fase acuosa.

La sensibilidad de la reacción del ditizonato argéntico, operando en solución pura, en las condiciones expuestas en el método, y en ausencia de cianuro, es de ca. 0,1 μg de elemento; el color amarillo se observa mejor a luz natural. El cloroformo da igual resultado al tetracloruro, pero su empleo analítico es menos conveniente porque, en general, los ditizonatos extraños son más solubles en él. En cualquier caso, el color del solvente orgánico será de un amarillo más puro (menos tono verde, de un posible exceso de cetoditizona), cuanto menor la cantidad de reactivo agregado.

Por otra parte, si se ha agregado exceso de ditizona, podrá observarse el color amarillo, si el extracto se lava con solución de hidróxido sódico (1 M). Esto no tiene mayor importancia práctica porque, aun suponiendo que aquel extracto esté absolutamente libre de cianuro, otros ditizonatos (paladio, cobre, oro) darán tam-

bién colores amarillentos; además, pequeñas cantidades de impurezas (cadmio, zinc) que contenga el hidróxido conducirán a tonos rosáceos o rojizos, que cubren el amarillo. En cuanto al color amarillo debido a oxidación de la ditizona, atenúa con el mencionado lavado.

La reacción de la ditizona en medio alcalino (en presencia de tetracloruro), con observación del ditizonato insoluble que aparece en la interfase, tiene la ventaja de la mayor especificidad. Algunos elementos disminuyen la sensibilidad, pero si se la aplica después de la separación del ditizonato argéntico (y otros que puedan acompañarlo), no habrá inconvenientes, en virtud de la mínima concentración de impurezas que pueden llegar a ese punto. El único cuidado a considerar deriva de la solubilidad de la película, en exceso de reactivo, lo cual conduce probablemente a la forma ceto (o a otro tipo de complejo), soluble en el tetracloruro (color amarillo), lo que significa peligro de pérdida de sensibilidad en la reacción.

La sensibilidad límite es de ca. 0,1 µg de plata, operando con 1 ml de solución 0,5 a 1,5 molar en hidróxido sódico, en presencia de algo de tetracloruro de carbono (0,2 a 0,4 ml): se agrega una gota (0,01 ml) de la solución de ditizona (0,01 %), lo que da muy débil color rojo en la fase acuosa, después de una primera agitación suave, para dar, después de enérgica agitación (0,5-1 min, con el objeto de acumular el insoluble coloidal en la interfase), la película rojizo oscuro (tono algo violado). La observación se realiza mejor, después de reposo (o una corta centrifugación), de modo que la superficie de la interfase sea casi plana; en caso contrario, puede llegar a confundirse con el color que el tetracloruro a veces tiene, debido a rastros de ditizonatos extraños solubles (*).

Después del agregado de la primera gota de reactivo (lo cual en algunos casos puede sólo dar algo de color en el solvente inferior), se agregará (a razón de una por vez) otras gotas, para comprobar, ya sea ausencia persistente de película, o su aparición primero, y atenuación después, hasta desaparecer.

Al final, con exceso de ditizona, la fase acuosa tendrá el color de su forma enólica; el solvente inferior será amarillo, o rojizo si predominan ditizonatos extraños.

(*) Si esta reacción se aplica después de la primera extracción del ditizonato argéntico en medio ácido, la sensibilidad es algo variable, y dentro de las décimas de µg.

En presencia de oxidantes, las primeras porciones de ditizona agregadas pueden anularse (con probable color amarillo en el solvente inferior); esto se evita añadiendo poco sulfito en líquido ácido, antes de la alcalización. La presencia de cianuro, cloruro, tartrato o citrato, aumenta la solubilidad del ditizonato argéntico disminuyendo la sensibilidad. Sulfato sódico (hasta ca. molar), no afecta. El cloroformo da menor sensibilidad, debido a la mayor solubilidad del ditizonato. Temperaturas, hasta ca. 50°C, no influyen apreciablemente. Concentraciones alcalinas fuera de los límites indicados, afectan, y más si la alcalinidad es menor.

Si en lugar de la solución de ditizona en tetracloruro, se emplea como reactivo una solución alcalina de igual concentración, es más probable la disminución de perceptibilidad de la película, y tanto más si existe algún rastro de iones capaces de actuar con el reactivo. Esto se explica si se admite que la solución en tetracloruro da concentraciones iniciales menores en la fase acuosa, que permitirá, en todo caso, la formación preferente del ditizonato argéntico insoluble, el cual resistirá la acción disolvente del mínimo exceso siguiente, que se produce al agitar enérgicamente; en cambio, con la solución acuosa de reactivo, desde el comienzo ya puede haber exceso suficiente para impedir la formación del complejo.

En cuanto a la intervención de otros iones: el paladio (que no estará presente, por su complejamiento previo, en la primera extracción), no da película, ni con 30 μg; y a esta concentración ,precisamente, aumenta la película correspondiente a 1 μg, o algo menos de plata. El mercurio (20 μg), no da reacción apreciable (o dudosa) en la interfase, aparte del color rojo en el solvente inferior; además, disminuye la sensibilidad para plata. El plomo (1200 μg) no interfiere, y aumenta la sensibilidad para plata. El bismuto (20 μg), tampoco afecta (*). El cobre (30 μg), sin dar la reacción de interfase, disminuye un poco la sensibilidad para plata. Cadmio y zinc, que dan ditizonatos rojos, ya en concentraciones de pocos μg afectan netamente la sensibilidad, no dando película en la interfase; sin embargo, ellos han debido quedar previamente eliminados, y sólo puede persistir el peligro de que los ácidos, o el hidróxido, empleados en las etapas finales de esta reacción los contengan como impureza. Respecto del oro (algunas decenas de μg) no interfiere, pero si se agregó sulfito, previamente en medio ácido, con lo cual precipita el elemento, éste adsorbe a la plata, y así no se obtendrá reacción (**). El platino, en sus dos valencias (10 μg), no interfiere.

Finalmente, respecto de la conocida reacción del yoduro en medio amoniacal: se obtiene el límite de sensibilidad directa de 0,3-0,4 μg de plata, en 0,5 ml de solución conteniendo amoníaco en concentración 0,5-1 molar y sulfato

(*) Con centenas de μg se obtiene en medio alcalino opalescencia y anulación de la reacción.

(**) Esto podría aconsejar no emplear sulfito; pero, sobre la base de que el oro debió ser eliminado anteriormente, el uso del reductor es conveniente, de acuerdo con lo indicado en el método general.

amónico 0,5 a 2 molar, y con el agregado de una gota de solución de yoduro potásico 0,2 molar (temperatura ca. 20°C, y observando la opalescencia blanquecina coloidal hasta dentro de los 2-3 min). A temperaturas altas, la perceptibilidad disminuye. Con mayor concentración de amoníaco, también.

Con 30 µg de paladio o mercurio, no hay interferencia. 200 µg de paladio producen con el amoníaco algo de insoluble que, dentro de 1-2 min atenúa (aspecto semicristalino), y no impide observar la opalescencia coloidal que produciría la plata. 200 µg de cobre (azul en medio amoniacal), no afectan. La situación es, también, ventajosa, para el caso de otros elementos que, normalmente, no llegarán a acompañar a la plata en este punto del análisis, p. ej.: 100 µg de plomo (solución límpida, pues el sulfato se disuelve en medio amoniacal), no dan opalinidad con el yoduro, ni impiden la reacción con plata; 20 g de bismuto (ligeramente opalina —grumos pequeños— en medio amoniacal), no impiden observar la opalinidad coloidal del yoduro argéntico, pero la sensibilidad empeora, debido a coprecipitación con el hidróxido de bismuto.

Plomo. — La reacción de la ditizona, de H. Fischer [2], aplicada en presencia de cianuro [1] y con tetracloruro de carbono, constituye un excelente medio de identificación, y suficientemente específico si se procede al lavado del solvente con solución de cianuro, como es el caso en las aplicaciones cuantitativas [4, 8]. En tal forma otras reacciones (véase [1, 6, 7]), no serían indispensables. La sensibilidad es de 0,02-0,03 µg de plomo, en 1-1,5 ml de solución, a un pH 10 (o algo superior, si se agrega un exceso de ditizona, con lavado subsiguiente del tetracloruro). El ensayo testigo es indispensable, ya que comúnmente los reactivos contienen un rastro de plomo (*).

Puede procederse con una solución originariamente sulfúrica, a la que se agregarán gotas de solución de ácido tártrico (o cítrico), hasta una concentración 0,2-0,5 molar, y luego gotas de solución de amoníaco (6-7 M) hasta alcalinidad (papel de tornasol), con un posible exceso de una gota; o se podrá partir de una solución alcalina, con hidróxido sódico, que se acidifica con exceso de ácidos tártrico o cítrico, llevándosela, después, a la indicada alcalinidad. Se continúa con el agregado de la solución de cianuro (1 M), hasta una concentración 0,1-0,2 molar; el tetracloruro (0,3-0,5 ml), y la solución de ditizona. Esta puede añadirse en cantidades ínfimas,

(*) Un testigo de color superior a «muy débil», significará menor seguridad en apreciar las pequeñas diferencias que resultarían de muy poco plomo agregado, o existente en una muestra de análisis.

sucesivas, para tratar de observar el rojo en el solvente inferior, sin que el color verde de un posible exceso de reactivo llegue a cubrirlo, o podrá llegarse a un exceso de ditizona, pero sometiendo el solvente al lavado con solución de cianuro 0,1 molar, para eliminar aquel exceso. Este segundo método (sin perjuicio de que inicialmente se emplee muy poca ditizona), asegura mejor la formación del ditizonato, si el pH es algo superior al óptimo, y permite obtener, para ínfimas concentraciones de plomo, color rojo puro (siempre que la ditizona no contenga productos de su oxidación).

El cloroformo es menos conveniente, porque la ditizona libre es más soluble, siendo así menos fácil su eliminación por lavado con la solución de cianuro; pero sobre todo, porque los otros ditizonatos, que también actúan con la ditizona en medio cianurado, son menos solubles en el tetracloruro de carbono (casos del indio, bismuto y talio), lo que significa que pueden ser fácilmente eliminados por lavado al pH ca. 11 de la solución de cianuro 0,1 molar. Por su parte, el ditizonato de plomo acusa alto coeficente de extracción al tetracloruro, y resiste bien un pH mayor, como es el caso de una solución de lavado 0,2 molar de cianuro potásico: ésta permanece incolora, después de agitarla con tetracloruro que contenga ditizonato de plomo, sin exceso de ditizona. Los iones sulfito, acetato, cloruro, no afectan. El primero conviene agregarlo previamente, en medio ácido, para reducir restos de oxidantes (si existiese algo de éstos, podrá tenerse color amarillo inicial). También, si la ditizona contiene como impurezas productos de su oxidación, algo de color amarillo aparecerá y persistirá después de los lavados con solución de cianuro; la intensidad será naturalmente mayor a mayor cantidad de ditizona empleada, lo que obliga a realizar el ensayo testigo paralelo con la misma cantidad de reactivo que el empleado en el análisis de la sustancia. Mientras el color amarillo sea débil, se podrán aun distinguir cantidades de plomo muy próximas al límite de sensibilidad de la reacción.

Los ensayos del método analítico que ha sido descrito, aplicados a compuestos puros de bismuto, talio e indio han permitido reconocer (por comparación con los respectivos testigos), la presencia del plomo previamente agregado. Por otra parte, algunos ensayos realizados directa e independientemente, con 40-50 μg de bismuto, talio e indio, con y sin 0,5 μg de plomo, en 1,5 ml de solución preparada con la composición que corresponde, han dado el siguiente comportamiento: *Bismuto*: primera gota de solución de ditizona: naranjado; gotas subsigiuientes (hasta 10-12), intensificación de color hasta tono rojo intenso (la fase acuosa sigue incolora o casi, debido a que aun persiste exceso de bismuto). Por lavados del tetracloruro con unos 2 ml de la solución de cianuro (0,1 M), el color disminuye, y al llegar al cuarto, resulta apenas amarillo (como un testigo, sin bismuto, y con igual cantidad de ditizona agregada originalmente), la fase acuosa casi incolora. El ensayo conteniendo plomo con el bismuto, da a la prime-

ra gota de reactivo, rojo puro (lo que indica formación del complejo de plomo preferiblemente); luego con más ditizona, intensifica. Por lavado, al cuarto, se obtiene fase acuosa casi incolora (o apenas amarillo), y solvente inferior neto rojo, confirmación del plomo.

El *talio*, con o sin plomo, da a la primera gota color rojo; a la décima de reactivo, rojo intenso (fase acuosa ligeramente amarilla). Por lavado: al cuarto, resulta fase acuosa incolora; y tetracloruro ligeramente amarillo, para el caso de talio sin plomo, y neto rojo, en el otro, lo que indica claramente presencia de plomo.

Con el indio, la primera gota de reactivo produce en los ensayos con o sin plomo, neto color rojo en el tetracloruro, tono que intensifica con exceso de reactivo (fases acuosas netamente amarillas). Al lavar por tercera vez, ya resulta fase acuosa casi incolora y el tetracloruro ligeramente amarillo en el testigo, y neto rojo en el caso de plomo presente.

En todos los ensayos anteriores, un nuevo lavado dió fase acuosa prácticamente incolora y tetracloruro muy ligeramente amarillo en los casos de ausencia de plomo y neto rojo en su presencia. Estos resultados permiten reconocer la presencia de plomo sin lugar a dudas, máxime teniendo en cuenta que, como la experiencia lo dice, aplicando el sistema analítico ya descrito en el texto, a muestras constituídas por compuestos puros de bismuto, talio o indio, al final, en el sulfato bárico con el plomo, apenas pueden llegar a persistir pocos μg de talio o indio y sólo poco más de bismuto.

En resumen, por el método indicado, se tendrá en cuenta que si bien conviene aplicar la ditizona por agregados sucesivos, la interpretación final, respecto de la presencia de plomo, sólo resultaría de los lavados hasta color apenas perceptible de la fase acuosa (o incolora), lo que indica la disociación de los ditizonatos de bismuto, talio e indio. No conviene agregar mucho exceso de reactivo, para que no sea necesario hacer numerosos lavados; más bien convendrá, repetir el tratamiento con ditizona, en presencia de nuevo tetracloruro. Finalmente, puede decirse, que la repetición de lavados más allá del límite indicado sólo tendrá el inconveniente de disminuir algo la perceptibilidad para plomo, debido al pequeño ataque que su ditizonato puede experimentar.

Para aplicar la reacción de la ditizona, después de la del cromato, basta diluir a 1 ml, agregar otras gotas de la solución de ácido acético, sulfito (reducción del cromato), y continuar con la alcalización, etc.

La reacción del cromato, de relativamente escasa sensibilidad, puede ser confundida con plata, talio y bario. Este último la dará, en las condiciones de aplicación ya indicadas, con ca. 2 μg; el talio (I) y plata acusan menor sensibilidad. Para el plomo, el límite de perceptibilidad directa es de ca. 3 μg, en un volumen final de 0,30-0,35 (para 0,2 ml: 1,5 μg; para 0,5 ml: 5 μg), a temperatura ambiente y dentro de 1-2 min. La solución puede contener 0,03-0,06 ml de ácido sulfúrico conc. (tal como resultaría de un residuo de ataque del extracto con ditizonato); se alcaliza con la solución de hidróxido sódico y se reacifica ligeramente con ácido acético.

Un exceso de acetato o cloruros o de ácido acético, disminuyen la perceptibilidad. La sensibilidad referida a la operación sobre un extracto, es de ca. 4 µg de plomo (suponiendo que se hacen dos lavados con la solución de cianuro). Para aplicarla a un residuo alcalino (como el proveniente del ataque del precipitado de sulfatos), se diluye a 0,5-0,6 ml, centrifugar, trasvasar, concentrar (hasta un límite en que no precipiten sales por enfriamiento), agregar el acético y el cromato.

Respecto de los elementos ya mencionados que pueden dar reacción, el talio difícilmente podrá llegar a acompañar finalmente al plomo, ya que lo que pueda escapar a la extracción etérea, se solubilizará en el ataque sulfúrico del insoluble; la plata se insolubiliza en el tratamiento con hidróxido sódico (no empleando cianuro), y la pequeña cantidad que puede pasar reprecipitará en la dilución siguiente, como es el caso para el bario. En consecuencia, si el procedimiento ha sido correcto, la reacción del cromato podrá aplicarse también sin la previa extracción con ditizona.

Bibliografía

(1) Feigl, F. — « Qualitative Analysis by Spot tests », p. 58 (1946).
(2) Fischer, H. — *Z. angw. Chem.*, **42**, 1025 (1929).
(3) Fischer, H.; Leopoldi, G., y Uslar H. von. — *Z. analy. Chem.*, **101**, 1 (1935).
(4) Fischer, H., y Leopoldi, G. — *Z. analyt. Chem.*, **119**, 164 (1940).
(5) Llacer, A. J. — *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **32**, 18 (1944).
(6) Nieuwenburg, Bottger, Feigl, Komarovsky, Strafford. — « Tables of Reagents for Inorganic Analysis », First Rep. (1938).
(7) Nieuwenburg, Wenger. — « Tables, etc. », third Rep. (1948).
(8) Sandeli, E. B. — « Colorimetric Determination of Traces of Metals » (1944).
(9) Vanossi, R. — *Anales Asoc. Química Argentina*, **38**, 117 (1950).
(10) Vanossi, R. — *Anales Asoc. Química Argentina*, **38**, 363 (1950).

Facultad de Ciencias Exactas
Físicas y Naturales
(Buenos Aires)

REVISTA DE REVISTAS

La industria del gammexane en Italia. — De este asunto se ocupa en su Vol. IV, Nº 6, año 1950, « Annali della sperimentazione agraria », publicación del Ministerio de Agricultura y Bosques de Italia. Se trata de un artículo de 22 páginas que firma el señor Francesco Scurti, director de la « Stazione Chimico-Agraria Sperimentale » de Turín.

Se explica en este trabajo que el ritmo insólito con que la industria del gammexane (hexaclorociclohexano) se ha desarrollado en Italia se debe, en principio, al enorme éxito obtenido con este insecticida en la lucha contra la langosta que en los últimos años invadió extensas regiones de ese país. Usado el gammexane en solución acuosa, o en polvo como insecticida de contacto, resultó mortífero para las langostas, y su acción residual duró no menos de 20 días. Este resultado y el hecho de que este producto es innocuo para el hombre y en general para todos los animales de sangre caliente, por lo menos en las dosis usadas para matar la langosta, hicieron que todos los otros medios empleados hasta entonces para combatir los acridios quedaran relegados a segundo plano.

Por lo demás, el gammexane ha demostrado en Italia, como en otros países del mundo, que es también un arma preciosa para luchar contra numerosas clases de insectos devastadores, y de éstas el articulista da una larga lista que comprende no sólo las que constituyen plagas agrícolas, sino también otras que causan otros daños, como la polilla de los tejidos de lana, varios parásitos del hombre, las termitas, etc.

Destaca el señor Scurti que en realidad lo que se emplea, más que el gammexane propiamente dicho, es el producto que se obtiene al hacer actuar el cloro sobre el benzol en especiales condiciones y ello da una mezcla de varios estereoisómeros del hexaclorociclohexano. Expone algunas de las propiedades físicas y químicas de los cinco estereoisómeros que se ha conseguido aislar —teóricamente habría muchos más— y que se diferencian con las letras griegas, α, β, γ, δ y ε, y hace notar que mientras el isómero γ es fuertemente tóxico para los insectos, los otros son casi inactivos. De aquí el interés, en la preparación del hexadorociclohexano técnico, de obtener mezclas que sean, lo más posible, ricas de gammexane y pobres de isómeros α, β, δ y ε, así como de clorobenzoles, esto es de aquellos derivados clorurados oleosos no saturados que se forman como productos secundarios de la reacción. Estos subproductos, además de ser inactivos, se caracterizan por un olor penetrante a moho, persistente y desagradable, que se comunica a las plantas y a la tierra. Este olor afecta a muchas legumbres y frutas, espe-

cialmente si el insecticida se encuentra presente en estado activo, en el terreno, en períodos próximos a la recolección. Es éste, precisamente, un serio inconveniente del gammexane comercial (*).

En Italia existen actualmente cinco fábricas de gammexane comercial cuyas características y detalles de los procesos industriales son descriptos e ilustrados con numerosas fotografías por el articulista. La producción diaria de hexaclorociclohexano podría exceder los 7000 Kg y ella se mezcla, antes de ser expendida a los compradores, con polvos inertes (talco, bentonita, etc.) en la relación de 1:4 en peso y se pulveriza finamente. Tiogamma, Toxin, Cloresene, Gex y Agrocide son los nombres comerciales de los productos que distribuyen las cinco fábricas.

Hay, además, otros varios establecimientos que importan el gammexane y después de diluirlo con sustancias inertes y de molerlo, lo revenden en el mercado.

El inexorable dilema en la política nacional de los transportes en el Brasil. — Así se intitula la conferencia que pronunció hace poco, en el Club de Ingeniería de Río de Janeiro, el ingeniero Arturo Pereira Castilho, director general del Departamento Nacional de FF. CC. de Brasil. Dicha conferencia ha sido reproducida en el N 172, de diciembre de 1950, de la « Revista do Clube de Engenharia » de Río de Janeiro, de donde tomaremos la información que se podrá leer a continuación.

Mencionó el conferenciante la situación calamitosa de las finanzas de la explotación ferroviaria de su país y la necesidad de que los poderes públicos examinen cuidadosamente el problema para buscarle pronto remedio. Atribuyó la crisis a las siguientes causas principales:

a) producción brasileña escasa y dispersa;
b) superposición de medios de transporte;
c) aparejo fijo y rodante deficientes y obsoletos;
d) costo excesivo de la mano de obra.

Analizó rápidamente estas causas y la posibilidad de removerlas o atenuarlas y para mejor precisar la magnitud del problema, hizo referencia a las cifras astronómicas de cruceros alcanzadas por los déficits ferroviarios y por las sumas necesarias para la reparación de los ferrocarriles brasileños (más de veinte billones de cruceros importaría esta reparación). Presentó entonces el dilema a que aludía el título de la conferencia: si los ferrocarriles constituyen un anacronismo es insensato conservarlos; si, sin embargo, son esenciales al progreso y a la seguridad de la nación, es deber inaplazable preservarlos y perfeccionarlos.

Descontó que la segunda alternativa será la que adoptará la dirección nacional de la política de los transportes terrestres y pasó entonces a ocuparse de la mejor forma de rehabilitar técnica y económicamente los ferrocarriles brasileños.

(*) Este inconveniente habría sido salvado con el lindane, que es el isómero γ puro, según lo afirman publicaciones norteamericanas.

Estudió la manera de procurar los recursos para eliminar los déficits de explotación y para mejorar los servicios.

Consideró que la mejor solución para eliminar de inmediato los déficits y el desaliento y la desorientación que originan en la administración pública, desde los más humildes hasta los más elevados puestos, sería la subvención gubernamental en forma de cuota proporcional a la energía consumida por la tracción de los convoyes.

Con esta ayuda los ferrocarriles equilibrarían sus presupuestos y procurándoles, además, los fondos necesarios para la reparación y renovación de sus bienes físicos, las administraciones estarían tranquilizadas y sus funcionarios podrían encarar con suficiente calma los estudios esenciales para aumentar las entradas de las líneas. El mejoramiento gradual de los servicios y la reforma y simplificación de las tarifas, que se basarían en el valor de transporte en lugar de en el costo de transporte, se podrían entonces realizar resueltamente y con favorables perspectivas de recuperación de tráfico.

Los servicios de pasajeros habrían de ser objeto de sumo cuidado, ya que debe admitirse que un óptimo servicio de pasajeros constituye la máxima publicidad de la eficiencia del ferrocarril.

El ingeniero Pereira Castilho terminó su conferencia con una referencia a la coordinación de transportes y a las conclusiones que al respecto se adoptaron en el Congreso Panamericano de Ingeniería celebrado en julio de 1949 en Petrópolis.

La producción francesa de automóviles. — En el número de febrero de 1951 de la publicación francesa « Revue Industrielle de L'Est », editada en Nancy, se publican las cifras de la producción francesa de automóviles que a continuación reproducimos:

Año 1938, 226.000 vehículos; año 1948, 198.000 vehículos; año 1949, 285.643 vehículos; año 1950, 357.587 vehículos.

De la producción de 1950, 257.209 son coches de turismo, y aproximadamente 100.000 son camiones y vehículos para transporte colectivo. Las exportaciones, en número de vehículos, han sido:

Año 1938, 24.000; año 1948, 73.000; año 1949, 102.000, y en el año 1950, 115.000.

NOTICIARIO

Asamblea General Ordinaria de la S. C. A. — El 4 de abril se efectuó esta Asamblea. Al iniciarse, ante una invitación del Presidente, ingeniero Eduardo M. Huergo, todos los concurrentes se pusieron de pie en homenaje a los consocios fallecidos durante el año 1950. Se pasó inmediatamente a considerar el orden del día y después de ser aprobados por unanimidad la memoria y el balance del ejercicio, se eligió, por aclamación, miembros de la Junta Directiva a los siguientes socios:

Presidente de la Sociedad por dos años al doctor Abel Sánchez Díaz; miembros titulares por dos años: Cap. de Fragata Emilio L. Díaz, Ing. Gastón Wunenburger, Dr. Pablo Negroni, Ing. Enrique Clausen, Dr. A. González Domínguez, Dr. Eduardo Braun Menéndez e Ing. Pedro Mendiondo; miembros suplentes por un año: Dr. David J. Spinetto, Ing. Ignacio Raver, Ing. Silvio J. Arnaudo, Ing. José B. Joselevich, Dr. Elías A. De Cesare e Ing. Juan Esperne; revisadores de balances anuales por un año: Dr. Antonio Casacuberta y Arq. Carlos E. Géneau.

Cumplida así la misión de la Asamblea, ellá fué levantada entre vivas manifestaciones de simpatía hacia los miembros de la Junta Directiva saliente y especialmente hacia su Presidente ,ingeniero Huergo — que por haber integrado durante seis años consecutivos la Junta, no podía, según lo establecen los estatutos, continuar siendo miembro titular de ella —, y entusiastas plácemes para el Presidente, doctor Sánchez Díaz, y demás miembros electos de la nueva Junta Directiva.

Momentos después la Junta Directiva inició sus funciones y quedó formada así: Presidente, Dr. Abel Sánchez Díaz; Vicepresidente 1º, Dr. Eduardo Braun Menéndez; Vicepresidente 2º, Ing. José S. Gandolfo; Secretario de actas, Ing. Pedro Mendiondo; Secretario de Correspondencia, Agrim. Antonio M. Saralegui; Tesorero, Ing. Edmundo Parodi; Bibliotecario, Ing. F. A. Soldano; Vocales, Cap. de Fragata Emilio L. Díaz, Ing. Gastón Wunenburger, Dr. Pablo Negroni, Ing. Enrique G. E. Clausen, Dr. Alberto González Domínguez, Ing. Luis M. Ygartúa, Dr. Venancio Deulofeu, Ing. Ludovico Ivanissevich e Ing. José B. Joselevich.

Quinto Congreso Sudamericano de Química. — Tal como lo anunciamos en octubre último, entre el 4 y el 11 de mayo próximo se realizará en Lima, Perú, este Congreso. En todos los países sudamericanos se han constituído Comités que se ocupan de organizar la concurrencia, presentación de trabajos, etc.; el de la Argentina está presidido por nuestro consocio, doctor Venancio Deulofeu.

El Congreso comprenderá estas 13 secciones: I - Físico-química, Geo-química y Electro-química; II - Química Inorgánica, pura y aplicada; III - Metalurgia; IV - Química Orgánica, pura y aplicada; V - Química e Industria Farmacéutica; VI - Bioquímica; VII - Hidrología y Limnología; VIII - Química bromatológica e industrias alimenticias; IX - Química e Industria Agrícola; X - Petróleo, Carbón y otros combustibles; XI - Ingeniería Química; XII - Enseñanza e Historia de la Química; XIII - Legislación y Deontología de la profesión química.

El Comité Organizador de Lima, que suministra cualquier información que se le pida relacionada con este Congreso, tiene su sede en la "Sociedad Química del Perú", Casilla 891, Lima, Perú. El Comité argentino atiende en Hipólito Irigoyen 679, Buenos Aires.

La industria argentina del cemento pórtland - Anuario - Año 1949. — Con este título la "Asociación de Fabricantes de Cemento Pórtland" de nuestro país ha publicado un folleto de 35 páginas con interesantes cuadros y gráficos demostrativos del desarrollo y evolución de la industria durante el año 1949.

En 1949, según consta en este folleto, la producción de cemento de las 11 fábricas que funcionan en la Argentina llegó a 1.445.962 Ton. que es la cifra máxima alcanzada hasta dicho año. Con tal producción la Argentina, en el nombrado año, ocupa el tercer lugar en América, después de Estados Unidos y Canadá, entre los países que más cemento fabricaron. Siguen después Brasil, Méjico y Chile.

Esta publicación puede obtenerse solicitándola a la Asociación de Fabricantes de Cemento Pórtland, Avenida de Mayo 1157, Buenos Aires.

Asamblea en Bruselas de la "International Union of Geodesy and Geophysics (I. U. G. G.)". — Sesión sobre erosión del suelo: El Director del Seminario "Francisco P. Moreno", nuestro consocio doctor José Liebermann, ha recibido una carta del señor W. C. Lowdermilk, presidente del Comité Temporario de Erosión del Suelo de la I. U. G. G. —Washington 25, D. C., U.S.A.— con noticias relativas a los preparativos finales par las Sesiones de Erosión del Suelo que se celebrarán en Bruselas en agosto próximo. Se precisan en esta carta los diversos aspectos de la erosión que de acuerdo a sugestiones recibidas se considerarán en las Sesiones, y se establecen los requisitos de forma que deben llenar los trabajos que se presenten. El señor Lowdermilk demuestra especial interés en la presentación de trabajos a estas Sesiones y en la concurrencia a ellas de los especializados en los temas a tratar.

Seminario Francisco P. Moreno de la S. C. A. — La Junta Directiva de la S. C. A., en su reunión del 12/4/51, confirmó al consocio doctor José Liebermann en la Dirección de este Seminario y resolvió expresarle su complacencia por la labor que viene cumpliendo y en especial por la publicación de las conferencias por intermedio de la Administración General de Parques Nacionales y Turismo. En la Gerencia de la S. C. A. se entrega esta publicación a los socios.

BIBLIOGRAFÍA

OTTO LACMANN. Die Photogrammetrie in ihrer Anwendung auf nicht-topographischen Gebieten (La Fotogrametría en su empleo a materias no-topográficas). Casa Editorial, S. Hirzel, Leipzig, 1950, 220 páginas, 240 figuras y 3 tablas.

Desde que el profesor de Jena, Carl Pulfrich, introdujo en 1901 la visión estereoscópica en la fotogrametría, esta disciplina ha tomado un desarrollo inusitado ante todo desde el momento que pudieron tomarse vistas aéreas en forma sistemática. Dicho progreso se ha manifestado en público principalmente en el empleo del método para levantamientos topográficos.

El uso de la fotogrametría en otros campos de la ciencia y técnica se ha desenvuelto en forma más disimulada, quedando reducido al círculo de los directamente interesados con desmedro para la divulgación de los procedimientos y con desventaja de su perfección, porque, a quienes la emplearon, faltaron frecuentemente los conocimientos suficientemente profundos de todas sus posibilidades y finezas.

Mientras que sobre la fotogrametría topográfica ya existe infinidad de literatura que sólo con las publicaciones alemanas, ya en 1938, llenaba un tomo de 159 páginas (1), faltaba hasta ahora completamente un compendio que resuma las tan diversas utilizaciones que de la fotogrametría ya se hacen fuera de la topográfica.

Es el gran mérito de la obra que se comenta haber llenado esta laguna, y ofrecer un compendio completo a quien quiera informarse sobre las ventajas que dicho método le puede ofrecer en sus investigaciones.

Nótase al hojear el libro de Lacmann cuán vasto es ya el provecho que las diversas técnicas sacan de la fotogrametría, empleándola tanto en la toma de las vistas como en su restitución en plano o modelo en las más diversas modificaciones ya sea de fotogrametría de intersección, ya sea de estereoscópica.

Para dar una idea de esta multiplicidad será lo mejor extractar el índice del libro.

Es sumamente interesante que el autor emplea en este índice un sistema decimal de clasificación de manera que ahorra mucho trabajo a los clasificadores en las diversas bibliotecas y les proteje contra errores ya que no pueden ser especialistas en todas las materias, ante todo en tan novedosas.

(1) GOTTFRIED ALBRECHT. — Deutsches Schrifttum über Bildmessung und Luftbildwesen, Herbert Wichmann, Berlín, 1938.

2) El uso de la fotogrametría en materias no topográficas.
20) El empleo de la fotogrametría usando rayos visibles.
200) En *Ingeniería.*
2000) Para mediciones de deformación.
2001) Para mediciones de posición, velocidades y rendimientos.
20 013) Usando cámaras de instalación fija.
20 014) Usando cámaras movibles.
2002) Para mediciones en ensayos científicos.
2003) Para medir ondas de agua.
2004) Para otros fines diversos.
201) en *Arquitectura, Conservación de monumentos nacionales y Arqueología.*
202) en *Física, Geofísica y Astronomía.*
203) en *Agri-Silvicultura y Geografía.*
204) en *Antropología, Zoometría y Medicina.*
205) en *Microfotografía.*
206) en *Criminalogía y Constatción de Hechos.*
207) en *diversos otros campos.*
21) El empleo de la fotogrametría usando rayos no-visibles.
210) *Rayos Roentgen.*
211) *Rayos Infrarrojos.*
212) *Nanofotogrametría* (Fotogrametría usando el microscopio electrónico.

En cada uno de estos capítulos, continuando con la numeración clasificadora decimal, trata de la finalidad que con la medición se persigue, de los diferentes procedimientos que se emplean, de las ventajas y desventajas de cada uno y, finalmente, de una bibliografía detallada de manera que está perfectamente orientado quien quiera informarse más detalladamente y recurrir a los trabajos originales en cada materia.

En el primer capítulo 1) *El procedimiento fotogramétrico,* desarrolla un resumen metódico sobre 100) la esencia y 101) la finalidaddad o tarea de la fotogrametría, indicando sus 110) ventajas y 111) desventajas para seguir en 12) con los fundamentos matemáticos de la fotogrametría como 120) proyección central, 121) la relación doble, 122) la perspectividad, 123) el sistema de coordenadas fotogramétricas, 124) las relaciones numéricas entre magnitudes en el espacio-objeto y espacio-imagen, en especial 1241), las imágenes de cenit y nadir, 1242) la vista con plano vertical, 1243) el par de fotogramas para pasar a 130) las tomas fotogramétricas de objetos lejanos (1300) y cercanos (1301) y a 131) la elaboración de los fotogramas por medición linear o angular en ellos, por su transformación o enderezamiento o su restitución en los grandes aparatos estereoautomáticos.

En todos estos párrafos resume en forma breve teoría y práctica, y representa en figuras y describe, el instrumental pertinente y da la bibliografía.

Representan así estas primeras 48 páginas del libro una valiosa introducción general al método como mejor no se la encuentra en ningún texto de

fotogrametría topográfica. El autor es desde muchos años Profesor Titular de Fotogrametría de la Universidad Técnica de Berlín y ha trabajado prácticamente en gran escala en importantes levantamientos fotogramétricos. De allí le viene el dominio de la materia que se une a una gran capacidad didáctica.

Es de desear que el libro encuentre divulgación en nuestros círculos técnicos y científicos porque los procedimientos fotogramétricos pueden resultar sin duda de gran utilidad en la ejecución, control y conservación de nuestras grandes obras públicas y en muchas investigaciones de nuestras ciencias exactas en pleno desarrollo.

Algunos usos ya no son extraños a nuestro ambiente; cito la Fotoescultura que ejerce desde muchos años la Ifta (el Instituto Fototopográfico Argentino, Buenos Aires, Arenales 1415) y algunas publicaciones como la del Capitán Roberto M. Carbonell: La estereofotogrametría en la balística exterior experimental y técnica del tiro, Revista Militar, 1937, Nº 437, pág 1287. Buenos Aires, y los siguientes trabajos del Dr. Guillermo Schulz: Ejemplo de la Aplicación del Método Estereofotogramétrico en la Antropometría, Bs. As., 1910; Teoría y Práctica de la Fotogrametría Forense, Revista de Policía y Criminalística, Bs. As., 1936; La Fotogrametría como Registro Histórico Urbano y Ayuda al Arquitecto. I Congreso Argentino de Urbanismo, 1935. Bs. As., 1937, tomo 2; La Estereofotogrametría una Ayuda para el Criadero de Animales, Revista de Medicina Veterinaria, Bs. As., 1939; Los Bosques Argentinos y la Fotografía Aérea, Revista de Bosques y Obrajes, 1939; Documentación Objetiva de Accidentes de Tránsito, Congreso de Vialidad, Bs. As., 1941 y la Vida Urbana, Bs. As., 1940; El Significado de las Fotografías Aéreas y de su Interpretación y Restitución para las Ciencias Geográficas, III Asamblea de Historia y Geografía, Lima, 1941; El Mejor Aparato de Televisión para el Mando de Ejércitos y de Tropa: la Fotografía Aérea, Ministerio de Aviación Chileno, 1941; La Fotografía Aérea en la Urbanización y el Planeamiento del País, IV Congreso de Ingeniería, Córdoba, 1942; La Aerofotogrametría y la Preparación Técnica del Territorio para la Guerra, Ibidem, 1942; De cómo arrancar al suelo testimonios históricos, Boletín de la Soc. Arg. de Est. Geogr. GAEA, Bs. As., 1944 y en Burmeister, Viaje por los Estados del Plata, tomo III, pág. 164, nota al pie; El Empleo de la Aerofotogrametría y las Exploraciones Polares, Anales de la Soc. Arg. GAEA, 1945; La Fotografía Aérea y su Importancia para el Planeamiento, II Congreso de Planeamiento Integral del Noroeste Argentino, Salta, 1950; Los Ultimos Descubrimentos en la Antártida y sus Enseñanzas para la Argentina, Publ. III del Instituto de Geodesia y Topografía de la Univ. Nac. del Tucumán, 1950.

En esta última publicación se propone confeccionar un modelo plástico de la zona Argentina de la Antártida, exponerlo al público y tenerlo constantemente al día, a fin de que mediante un dispositivo foto «aéreo» artificial se lo pueda fotografiar en cada momento preciso —iluminándolo de costado para producir el efecto de la Carta Plana Plástica de Wenschow— y tener al tanto por este método cartográfico al público, de inmediato, de toda novedad que se produzca en la región y, también, usando un film de truco,

para demostrar el progreso de las distintas expediciones que en ella se muevan.

Al leer el libro de Laemann, a todo interesado en retener e ilustrar en forma objetiva los resultados de sus investigaciones, ya sea para sí mismo ya sea para terceros, se le ocurrirán enseguida diversas maneras de empleo de la fotogrametría. Las grandes ventajas que ofrece son:

la rapidez de la toma y por ello
la posibilidad de retener un momento o una serie de momentos del desarrollo quizá muy ligero de algún proceso, razón por la que ofrece el recurso de poder registrar y medir velocidades, aceleraciones, frecuencias, etc, ya sean muy rápidas (por una reproducción lenta) o muy lentas, (por una reproducción rápida).
el registro de todos estos y otros datos sin necesidad de acercarse al objeto a medir o tocarlo.
el uso de rayos inivisibles.
la absoluta objetividad del fotograma.
la posibilidad de uso por terceros, o por el mismo investigador, en ocasiones posteriores para aclarar dudas o fijar detalles no previstos.
el gran abarque de un fotograma mucho más amplio que el campo visual.
la posibilidad de la medición de objetos microscópicos y ultramicroscópicos.
la facilidad de la restitución automática en planos, cortes, perfiles y hasta relieves y modelos.

En comparación a estas ventajas no son de importancia que los métodos estereoscópicos sólo son de utilidad para aquellas personas que poseen esta capacidad de visión, que el resultado de la investigación no se halla disponible de inmediato, sino recién después del revelado de las tomas y su eventual restitución y que las instalaciones de toma y restitución no son sencillas ni baratas en muchos casos. Ello puede subsanarse utilizando el equipo de un Instituto por diversos investigadores e insinúa la conveniencia de una equiparación completa de un gran «*Instituto de Fotogrametría Topográfica y Notopográfica*» en alguna repartición o Universidad que ya dispone de elementos al respecto o de la creación ad hoc de un *Instituto Nacional*.

En una Conferencia en Lake Succes ya se resolvió la creación de dos Institutos para Investigaciones Fotogramétricas y Aerofotogramétricas por la organización de la UN.

La publicación que se comenta forma el primer tomo de una serie de libros intitulados: Sondergebiete der Wissenschaft und Technik. Ihre Arbeitsmetoden und Anwendungen (Ramos Especiales de la Ciencia y Técnica. Sus Métodos de Trabajo y Aplicaciones), editados por el Profesor Narath de la Universidad Técnica de Berlín y se recomienda por la claridad de sus exposiciones, la perfecta impresión y su rica y bella ilustración. A más se la ha hecho fácilmente accesible por un detallado índice de materias y de nombres.

Dr. Guillermo Schulz.

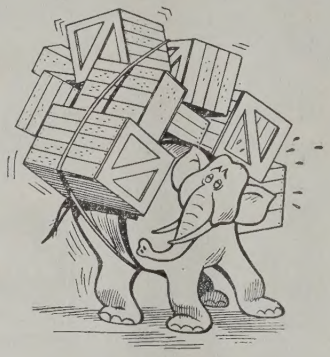
Implícita Garantía

Dentro de cada una de las bolsas con cemento San Martín o con cemento Incor de alta resistencia inicial, que se despachan desde nuestras fábricas, cuyo proceso de elaboración fiscalizan rigurosamente los laboratorios químicos, va implícita la garantía de nuestra organización dedicada, desde hace más de un cuarto de siglo, a fabricar cementos portland de alta calidad uniforme y a brindar servicio y cooperación por cada bolsa que se entrega.

★★★★★★★★★ **COMPAÑIA ARGENTINA DE CEMENTO PORTLAND**

RECONQUISTA 46 (T. 3) BUENOS AIRES ★ SARMIENTO 991 - ROSARIO

Alivie la carga!



Es grande la capacidad de producción de las usinas eléctricas! Pero las industrias, el comercio y la población del Gran Buenos Aires crecen rápidamente y necesitan cada vez más electricidad. Sus requerimientos han aumentado en forma extraordinaria la "carga" sobre nuestras redes.

Hacemos lo posible por ampliar la maquinaria en nuestras usinas. Mientras tanto, urge aliviar la "carga", a fin de que cada consumidor encuentre a su disposición la corriente eléctrica cuando le sea indispensable.

Ayude usted también a aliviar la "carga"! Reduzca su consumo de electricidad, sobre todo de 8 a 11,30 y durante las últimas horas de la tarde.

CADE

COMPAÑIA ARGENTINA DE ELECTRICIDAD S. A.

1950 AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN

COMPAÑIA DE SEGUROS DE VIDA
SUD AMERICA
Av. R. SAENZ PENA 530 - BUENOS AIRES

Seguros de vida en vigor.

$ 995.831.148 m/l.

Reservas Técnicas.

$ 129.517.282 m/l.

Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923.

$ 190.948.235 m/l.

CRISTALERIAS MAYBOGLAS

Socio de la Unión Industrial Argentina

Sociedad de Responsabilidad Limitada

CAPITAL $ 1.000.000 m/n

MyB M. R.

ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO

Escritorio:
Cóndor 1625
T. E. 61-0212

Fábrica:
Tabaré 1630
T. E. 61-1480

ARIENTI y MAISTERRA

Soc. de Resp. Ltda. - Capital m$n 1.600.000

EMPRESA CONSTRUCTORA

CAÑOS DE HORMIGON

Av. VELEZ SARSFIELD 1851 - T. A. (21) 0075 - BUENOS AIRES

COPIAS DE PLANOS

PAPELES y TELAS
TRANSPARENTES
Material para dibujo

A.& M. CASASCO y CIA

Central: CORDOBA 1836 · Suc. RIVADAVIA 589 Bs. As. Rosario RIOJA 867
LIMA 461 — ALSINA 434

TALLERES
GRAFICOS

"TOMAS PALUMBO"

VIUDA DE PALUMBO E HIJOS

LA MADRID 311-325
21 - 1733 - Bs. AIRES

FUNDICION DE BRONCE Y TALLER

Nazareno Manoni e hijos

SPIRO 87 T. E. 658-1129 HAEDO

ESTEBAN BLAHO

CONSTRUCTOR DE HORMIGON ARMADO

CONESA 1041 T. E. 76 - 8730 Buenos Aires